

# **TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CERRO LARGO**

**2015**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS**

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON EM PH  
NEUTRO UTILIZANDO Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV NO  
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO  
SANITÁRIO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**DAIANA SEIBERT**

**CERRO LARGO – RS**

**2015**

**DAIANA SEIBERT**

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON EM PH  
NEUTRO UTILIZANDO Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV NO  
TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO  
SANITÁRIO**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti

CERRO LARGO - RS

2015

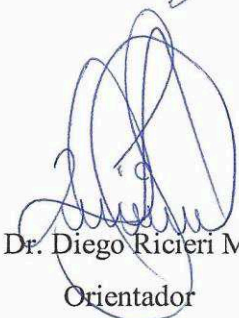
**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON EM PH NEUTRO UTILIZANDO  
Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV NO TRATAMENTO DE LIXIVIADO DE ATERRO  
SANITÁRIO**

Trabalho apresentado à Universidade Federal da Fronteira Sul, como parte das exigências do Curso de Graduação em Engenharia Ambiental, para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Aprovado em 03 de dezembro de 2015

  
Prof. Dr. Bruno Munchen Wenzel – UFFS/Cerro Largo-RS

  
Prof(a). Msc. Ariadine Réder Custódio de Souza – UNIOESTE/Toledo-PR

  
Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti  
Orientador

CERRO LARGO – RS

2015

*Aos meus pais que na certeza de alcançar a vitória, acreditaram e investiram em mim. Ao meu companheiro e ao meu irmão meus grandes incentivadores, representam que não estive sozinha nesta caminhada.*

***Dedico***

## AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar meus passos durante esta caminhada.

Ao meu pai Inácio Seibert que nunca mediu esforços para que eu chegasse até aqui, apoiando-me constantemente.

À minha mãe Sirlei Rambo pelas palavras de incentivo e preocupação pelo melhor.

Ao meu parceiro Franciel Ames pelo amor, compreensão e atenção, amigo presente em todas as horas encorajando-me a seguir em frente.

Ao meu irmão Dayrone Seibert pelo incentivo e apoio constantes, fazendo-se sempre presente em todas as fases da minha vida.

Ao Prof. Dr. Diego Ricieri Manenti pela orientação, oportunidade e conhecimento compartilhado.

A todos os Professores do curso de Engenharia Ambiental pelos ensinamentos, atenção e formação profissional.

À colega e amiga Júlia Welter pela disponibilidade e grande ajuda no decorrer da graduação, companheira nas jornadas de estudo e juntas completa-las com êxito.

À voluntária na pesquisa Camila Zorzo pela assistência prestada nas longas horas de laboratório, auxiliando-me em todas as fases dos experimentos.

Às colegas de laboratório Adriane Souza, Taís Diel e Luana Braun pelo auxílio.

A equipe técnica do laboratório da UFFS/*Campus* Cerro Largo-RS pelo apoio prestado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, *Campus* Toledo-PR, pela disponibilidade da Central Analítica.

Aos amigos e a todos que se fizeram presente ao longo desta jornada, fazendo valer a pena cada passo desta caminhada.

**Meus agradecimentos**

## SUMÁRIO

<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>i</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>ii</b>
<b>Lista de Símbolos e Abreviaturas.....</b>	<b>iii</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>iv</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>v</b>
<b>1. Introdução .....</b>	<b>6</b>
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>8</b>
2.1. Objetivo geral .....	8
2.2. Objetivos específicos .....	8
<b>3. Referencial Teórico .....</b>	<b>9</b>
3.1. Resíduos sólidos e sua disposição em aterros sanitários no Brasil.....	9
3.2. Fases de biodegradação nos aterros sanitários .....	10
3.3. Caracterização dos lixiviado e impactos ambientais .....	11
3.4. Legislação Ambiental .....	13
3.5. Tratamento do lixiviado .....	15
3.6. Processos Oxidativos Avançados (POA) .....	15
<b>4. Materiais e Métodos .....</b>	<b>19</b>
4.1. Amostras de lixiviado .....	19
4.2. Reagentes e solventes .....	20
4.3. Foto-reator .....	21
4.4. Procedimento experimental .....	22
4.5. Determinações analíticas .....	23
<b>5. Resultados e Discussões.....</b>	<b>25</b>
5.1. Caracterização do lixiviado .....	25
5.2. Tratamento do lixiviado utilizando diferentes POAs .....	26
5.3. Estudo das principais variáveis operacionais da reação .....	27
5.3.1. Estudo da influência do pH da solução .....	27
5.3.2. Estudo da influência da concentração do íon ferro.....	30
5.4. Tratamento do lixiviado utilizando a reação Fe(III)+EDTA/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	33
5.5. Análise dos custos com reagentes .....	34

<b>6. Conclusões e sugestões .....</b>	<b>37</b>
<b>7. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>38</b>
<b>Apêndice .....</b>	<b>45</b>



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 4.1.</b> Representação esquemática do foto-reator em escala laboratorial .....	21
<b>Figura 5.1.</b> Perfis de redução da cor e da absorvância em 254 nm utilizando as reações Fenton, foto-Fenton convencional e Fe(III)+EDTA, mediados em pH da solução 2,8 e 100 mg Fe L <sup>-1</sup> , bem como a fotólise .....	26
<b>Figura 5.2.</b> Perfis de descoloração e redução da absorvância em 254 nm utilizando a reação Fe(III)+EDTA/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV mediadas em diferentes pH (2,8 - 7,0) e 120 mg Fe L <sup>-1</sup> .....	29
<b>Figura 5.3.</b> Perfis de descoloração e redução da absorvância em 254 nm utilizando a reação Fe(III)+EDTA/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV mediada em diferentes concentrações do íon ferro (80 - 120 mg Fe L <sup>-1</sup> ) e pH da solução 2,8.....	31
<b>Figura 5.4.</b> Perfis de descoloração e redução da absorvância em 254 nm utilizando a reação Fe(III)+EDTA/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV mediada em diferentes concentrações do íon ferro (80 - 120 mg Fe L <sup>-1</sup> ) e pH da solução 6,0.....	32
<b>Figura 5.5.</b> Perfis de degradação do LAS utilizando a reação Fe(III)+EDTA/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV mediada em pH da solução 6,0 e 100 mg Fe L <sup>-1</sup> , sendo: (a) concentração de íon ferro total dissolvido (FTD) e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> consumido; (b) descoloração e redução da absorvância em 254 nm; (c) redução das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total dissolvido (NTD); e (d) concentrações de DBO <sub>5</sub> , DQO e a relação DBO <sub>5</sub> /DQO, em função da quantidade de energia UV requerida. ....	33

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b> Padrões de lançamento de efluentes para corpos hídricos classe II, conforme as Legislações CONAMA e CONSEMA .....	14
<b>Tabela 4.1.</b> Caracterização do LAS bruto.....	20
<b>Tabela 5.1.</b> Caracterização do LAS pré-tratado pela osmose reversa .....	25
<b>Tabela 5.2.</b> Relação e consumo de reagentes nos ensaios realizados em diferentes faixas de pH da solução .....	36
<b>Tabela 5.3.</b> Custos (R\$ m <sup>-3</sup> ) associados ao tratamento de LAS para diferentes valores de pH da solução com 100 mg Fe L <sup>-1</sup> . ....	36

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<i>ABNT</i>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<i>ABRELPE</i>	Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
<i>CONAMA</i>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<i>CONSEMA</i>	Conselho Estadual do Meio Ambiente
<i>COX</i>	Compostos Orgânicos Xenofóbicos
<i>DBO<sub>5</sub></i>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<i>DQO</i>	Demanda Química de Oxigênio
<i>EDTA</i>	Ácido Etilenodiaminotetracético
<i>LAS</i>	Lixiviado de Aterro Sanitário
<i>MO</i>	Matéria Orgânica
<i>NBR</i>	Norma Brasileira
<i>•OH</i>	Radical Hidroxila
<i>PNRS</i>	Política Nacional de Resíduos Sólidos
<i>POA</i>	Processos Oxidativos Avançados
<i>RSU</i>	Resíduo Sólido Urbano
<i>SST</i>	Sólidos Suspensos Totais
<i>SSV</i>	Sólidos Suspensos Voláteis
<i>UV-vis</i>	Radiação ultravioleta e visível

## RESUMO

Daiana Seibert. Aplicação do processo foto-Fenton em pH neutro utilizando Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.

Este trabalho demonstra a aplicação do processo foto-Fenton induzido por complexos de Fe(III)+EDTA no tratamento de um lixiviado de aterro sanitário (LAS) utilizando irradiação solar simulada. A formação do complexo de Fe(III)+EDTA é justificada devido a inconvenientes identificados na aplicação das reações Fenton e foto-Fenton convencionais, tal como a acidificação da solução, levando a uma redução dos compostos orgânicos. Utilizando um foto-reator de escala laboratorial, os principais parâmetros operacionais da reação tais como o pH da solução, as concentrações dos reagentes íon ferro e EDTA, consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e quantidade de energia UV requerida foram avaliadas quanto a descoloração e redução da absorvância em 254 nm do LAS. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o pH da solução 6,0, 100 mg Fe(III):EDTA, consumindo aproximadamente 280 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e requerendo cerca de 8 kJ<sub>UV</sub> L<sup>-1</sup>; alcançando uma completa descoloração e  $\approx 80\%$  de redução da absorvância em 254 nm. Em tais condições, foram satisfatórias as reduções do conteúdo orgânico tais como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>), a demanda química de oxigênio (DQO), o carbono orgânico dissolvido (COD) e o nitrogênio total dissolvido (NTD); provavelmente melhorando as condições tratadas em termos de biodegradabilidade do LAS (DBO<sub>5</sub>/DQO).

**Palavras-Chave:** Tratamento de águas residuárias, Lixiviado de aterro sanitário, Processos de Oxidação Avançada (POA), Reação foto-Fenton, Complexos ferricarboxílicos.

## ABSTRACT

Daiana Seibert. Photo-Fenton process at near neutral pH using Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV applied to the treatment of sanitary landfill leachate.

This work demonstrates the application at neutral pH of a photo-Fenton reaction mediated by Fe(III)+EDTA complex on the treatment of sanitary landfill leachate (SLL) under simulated solar irradiation. The formation of a Fe(III)+EDTA complex is justified due the inconvenient application of the conventional Fenton and photo-Fenton reactions, as the acid pH of the solution leading to a reduction of organic compounds. Using a lab-scale photoreactor, the main operating parameters such as pH of the solution, dissolved iron ion and EDTA concentrations, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumption and amount of UV energy required; they were evaluated to SLL decolourisation and absorbance at 254 nm reductions. The best results were obtained using: pH of the solution 6.0, 100 mg Fe(III):EDTA, consuming approximately 280 mM of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and  $\approx 8 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$  required leading a complete decolourisation and  $\approx 80\%$  of absorbance at 254 nm reduction. In such conditions, the efficiencies of organic contents reduction as: biochemical oxygen demand (BOD<sub>5</sub>), chemical oxygen demand (COD), dissolved organic carbon (DOC) and total dissolved nitrogen (TDN) were satisfactory and probably improving the treated in terms of SLL-biodegradability (BOD<sub>5</sub>/COD ratio).

**Keywords:** Wastewater treatment, Sanitary landfill leachate, Advanced Oxidation Process (AOP), Photo-Fenton reaction, Ferricarboxylate complexes.

## 1. INTRODUÇÃO

A Lei Federal n. 12.305/2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, preconiza a disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários, como uma alternativa eficaz e viável para a destinação final de resíduos que não podem mais ser reciclados ou reaproveitados. Como residual do processo da degradação destes resíduos, gera-se o chorume, o qual por sua vez, é percolado pelas águas de precipitações originando o lixiviado. Embora a composição dos Lixiviados de aterros sanitários (LAS) seja influenciada por diversos fatores tais como demográficos, culturais e socioeconômicos, geralmente apresentam elevada carga de poluentes orgânicos e inorgânicos com uma alta parcela de constituintes não biodegradáveis, bem como representando um elevado potencial poluidor. Frente a isto, têm-se intensificado a procura por novas tecnologias capazes de tratar de forma eficiente este efluente.

Atualmente o principal tratamento aplicado para remoção da carga orgânica do lixiviado é por meio de processos biológicos. Porém, estes não tem se mostrado completamente eficientes, pois muitas das substâncias presentes no LAS são recalcitrantes, ou seja, não são assimiladas pelos micro-organismos responsáveis pela oxidação biológica. Outro fator limitante é o tempo de tratamento necessário, o que pode onerar o processo.

Diante disto, tratamentos utilizando técnicas emergentes tais como os processos de oxidação avançada (POA) vêm se mostrando eficazes para degradar e até mesmo mineralizar os constituintes orgânicos presente nos LAS, ou seja, destruir por completo os compostos recalcitrantes para formas intermediárias como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons, e não apenas transferi-los de fase. Os POAs podem ser definidos como um conjunto de reações químicas cujo objetivo é a geração de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), o qual é um poderoso agente oxidante.

Dentre os POAs, destaca-se a reação foto-Fenton baseada na combinação entre agentes oxidantes e íons catalíticos tais como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e íons ferrosos a pH ácido, respectivamente, submetido à irradiação UV. No entanto, algumas pesquisas têm destacado sua inviabilidade de aplicação devido aos altos custos associados à adição de reagentes para a acidificação da solução, bem como em alguns casos a precipitação do  $\text{Fe(II)}$  requerido, devido sua complexação com os próprios poluentes orgânicos (Manenti *et al.*, 2014 a-b). Para tanto, algumas técnicas utilizando complexos ferricarboxílicos tais como

ferricitrato, ferrioxalato, Fe(III)+EDDS e Fe(III)+EDTA têm sido desenvolvidas com o intuito de minimizar estes efeitos, pois: (i) são mais estáveis, o que possibilita a disponibilidade do íon ferro em solução, (ii) são mais fotoativos com maior produção de  $\cdot\text{OH}$ , proporcionando uma eficiência quântica maior em relação ao foto-Fenton convencional; e (iii) podem ser mediadas reações a um pH da solução mais próximo ao neutro, uma vez que dispõe maior quantidade de espécies de íon ferro mais fotoativas, segundo diagramas de especiação (Faust e Zipp, 1993; Seraghni *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2012; Monteagudo *et al.*, 2012; Manenti *et al.*, 2015).

O objetivo deste estudo é avaliar a eficiência do processo foto-Fenton no tratamento de um LAS, em diferentes pH's da solução, utilizando o complexante orgânico EDTA como indutor da reação. Para isto, utilizando um fotoreator de escala laboratorial em sistema batelada, foram realizados ensaios para avaliar as eficiências das reações Fenton, foto-Fenton convencional e Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, além da fotólise. Após, os principais parâmetros operacionais do foto-reator tais como o pH da solução, a concentração dos reagente Fe(III):EDTA, o consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a quantidade de energia UV requerida, foram otimizados. Além disto, foi realizada uma análise dos custos operacionais relacionados ao consumo de cada reagente.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Avaliar a eficiência da reação Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV no tratamento de um LAS em diferentes pH's da solução.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Realizar a caracterização física, química e biológica do LAS;
- Avaliar as eficiências de diferentes POA's tais como Fenton, foto-Fenton convencional, Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e fotólise, na redução dos compostos aromáticos e descoloração;
- Realizar ensaios Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV variando diferentes valores do pH da solução de LAS;
- Realizar ensaios Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV variando a concentração dos reagentes Fe(III):EDTA;
- Encontrar as condições ótimas operacionais da reação Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV para o tratamento do LAS;
- Realizar uma análise dos custos operacionais relacionados aos reagentes;
- Avaliar a eficiência da reação na degradação do LAS.



### **3. REFERENCIAL TEÓRICO**

O referencial teórico abordará a evolução da produção de resíduos e sua destinação em aterros sanitários, bem como a caracterização típica dos LAS, seus impactos no meio ambiente, diferentes alternativas de tratamento, abordando principalmente os fundamentos teóricos dos POA's, e mais especificadamente a reação foto-Fenton induzida com complexantes orgânicos. Além disto, serão abordadas as legislações ambientais e parâmetros pertinentes para o descarte destas águas residuárias.

#### **3.1. Resíduos sólidos e sua disposição em aterros sanitários no Brasil**

Segundo a 11ª edição do Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, publicado pela ABRELPE – (Associação Brasileira das Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais), a geração total de resíduos sólidos urbanos (RSU) no Brasil em 2013 foi de 76.387.200 toneladas, o que representa um aumento de 4,1% para o ano anterior; índice que é superior à taxa de crescimento populacional no país no mesmo período, que foi de 3,7%. Isso se deve principalmente ao aumento do poder aquisitivo da população, bem como a acessibilidade aos bens industrializados e de consumo, o que por consequência, aumenta o consumo de matéria prima e produtos resultando em resíduos.

Ainda, segundo pesquisas realizadas pela ABRELPE, constata-se que a destinação de resíduos em aterros sanitários está aumentando significativamente, o que representa uma consequência da aplicação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) instituída pela Lei nº 12.305/2010, a qual dispõe de ferramentas e instrumentos para o correto gerenciamento de RSU, dentre eles a destinação ambientalmente adequada dos rejeitos em aterros sanitários que mais são centros de tratamento de resíduos.

Os aterros sanitários são obras de engenharia, destinados à disposição de rejeitos (denominadas células de deposição), que visam à proteção da saúde pública e do meio ambiente. Uma preocupação ainda muito presente a cerca dos RSU e sua disposição, é a presença de materiais perigosos na massa de resíduos, como por exemplo, pilhas, baterias alcalinas, resíduos hospitalares, metálicos e de construção civil (McBean *et al.*, 1995). Com isto, a PNRS sugere uma forma mais correta de destinar para as células de deposição apenas

os resíduos orgânicos, requerendo uma prévia triagem. No entanto, continua a geração do chorume, que é o subproduto da decomposição dos resíduos orgânicos, que por sua vez são percolados pelas águas de precipitações proporcionando o lixiviado. Diante disto, estas obras são projetadas de modo a drenar o lixiviado, impedindo que este contamine o solo e os mananciais de água superficial e subterrânea. Como o lixiviado consiste no resultado da percolação de águas pluviais através da massa de resíduos, acaba por concentrar substâncias dissolvidas e partículas suspensas, que por sua vez, resulta em um efluente com elevada carga orgânica, coloração, nitrogênios e sais inorgânicos bem como possuindo toxicidade aguda e crônica. Por este motivo, necessitam de tratamento adequado antes de serem despejados nos corpos hídricos (Deng e Englehardt, 2006; Capelo, 2009).

Com isto, atualmente evidencia-se uma busca constante por melhorias nas legislações e propostas de regulamentação a cerca do tema, a fim de aprimorar os padrões dos aterros sanitários, em sua operacionalização e monitoramento, para proteger a saúde pública e o meio ambiente. Com o objetivo de reduzir a quantidade de resíduos gerados e conservar as fontes de matéria prima, foram criados programas de segregação de resíduos sólidos, objetivando promover a redução, reutilização e reciclagem, denominado 3 R's. Estes, são também contemplados na PNRS, os quais objetivaram que para até o ano de 2014, os municípios brasileiros devessem substituir seus lixões por centros de tratamento de resíduos sólidos domésticos urbanos. No entanto, poucos são os dados que esboçam a real adequação destas unidades de disposição.

### **3.2. Fases de biodegradação nos aterros sanitários**

O aterro sanitário é o resultado da combinação de vários processos de biodegradação. Existem dois fatores principais que influenciam as características do lixiviado: o volume de água da chuva que escoar pelos interstícios da massa de resíduos e a composição da massa de resíduos (Capelo, 2009). Este processo biológico de degradação dos RSU se dá em três estágios tais como a decomposição aeróbia e anaeróbia metanogênica e não-metanogênica; cada um em seu próprio ambiente, com diferentes necessidades de substrato, e o resultado é um lixiviado de diferentes características (McBean *et al.*, 1995).

A decomposição aeróbia requer a presença de oxigênio. Assim, os micro-organismos aeróbios degradam a matéria orgânica para CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e materiais orgânicos parcialmente

degradados. Com isto, a produção do CO<sub>2</sub> resulta na formação de carbono ácido na massa de resíduos, resultando assim em pH ácido no lixiviado. Estes lixiviados apresentam uma composição oriunda da matéria carregada pelas águas pluviais, tais como sais solúveis presentes nos RSU e pequenas quantidades de matéria orgânica solúvel (McBean *et al.*, 1995; Renou *et al.*, 2007).

Já a decomposição anaeróbia, não-metanogênica, envolve micro-organismos facultativos, os quais se esgotam de oxigênio. Nesta etapa, são produzidas altas concentrações de ácidos orgânicos tais como: amônia (NH<sub>3</sub>), H e CO<sub>2</sub>. A fermentação ácida prevalece, resultando em um produto final com altos níveis de CO<sub>2</sub> e compostos orgânicos parcialmente degradados (principalmente ácidos orgânicos). Esta produção de CO<sub>2</sub> e grandes quantidades de ácidos orgânicos resulta na redução do pH do lixiviado (5,5 - 6,5), causando assim a dissolução de outros compostos orgânicos e inorgânicos (McBean *et al.*, 1995). Enquanto, em uma terceira etapa, ocorre o aumento na concentração de bactérias metanogênicas, estas se responsabilizam em anaerobicamente degradar o restante do RSU, produzindo CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O. Estas bactérias trabalham de forma relativamente lenta, porém de maneira eficiente ao longo de muitos anos para decompor compostos orgânicos remanescentes. O consumo dos ácidos orgânicos aumenta o pH do lixiviado, atingindo valores de pH 7-8 (McBean *et al.*, 1995).

### **3.3. Caracterização dos lixiviados e impactos ambientais**

A qualidade do lixiviado pode ser afetada pelo clima da região, exercendo influência na sua produção, como por exemplo, a influência da precipitação e da evapotranspiração. A produção do lixiviado depende ainda, da natureza do lixo aterrado, e um fator de grande relevância quando se fala da qualidade do lixiviado é a sua idade. As características do LAS podem ser representadas por alguns parâmetros básicos como: DQO (demanda química de oxigênio), DBO<sub>5</sub> (demanda bioquímica de oxigênio), fração DBO<sub>5</sub>/DQO, pH, sólidos suspensos, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total e metais pesados, bem como pela alta turbidez, baixa biodegradabilidade e baixa transferência de radiação UV (Renou *et al.*, 2007; Othman *et al.*, 2010).

Segundo Othman *et al.* (2010), a concentração de DQO pode variar de 100-70900 mg L<sup>-1</sup>. Enquanto a fração DBO<sub>5</sub>/DQO pode ser 0,70-0,04 e diminuindo rapidamente com a idade

do aterro, devido à eficiente oxidação biológica dos compostos orgânicos resultando na geração e permanência de uma parcela de subprodutos da degradação com características recalcitrantes. A concentração  $\text{NH}_3$  é em torno de  $13.000 \text{ mg L}^{-1}$ , e o nitrogênio amoniacal foi classificado como fonte primária de toxicidade aguda, quando sua concentração for superior à  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (Silva *et al.*, 2003).

Segundo Christensen *et al.* (2001), o LAS pode apresentar ainda: (i) macro componentes inorgânicos tais como Ca, Mg, Na, K,  $\text{NH}_4$ , Fe, Mn, Cl,  $\text{SO}_4$  e  $\text{HCO}_3$ ; (ii) metais pesados tais como Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn, em concentrações razoavelmente baixas, dependendo da quantidade de material coloidal presente na amostra, já que os colóides possuem alta afinidade com os metais pesados; e (iii) compostos orgânicos xenofóbicos (COX) que apresentam-se geralmente em baixas concentrações no LAS, e incluem quantidades de uma variedade de hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e alifáticos clorados, refletindo as diferentes práticas de disposição, composição geral dos RSU, técnicas de aterramento e idade do lixo. Os COX mais comuns são os hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e hidrocarbonetos halogenados (tetracloroetileno e tricloroetileno), os quais são encontrados em maiores concentrações e espera-se que estes diminuam ao longo do tempo. Estima-se que estes compostos representam um grande potencial de poluição ambiental, pois apresentam elevada toxicidade.

A relação existente entre a idade do aterro sanitário e a composição da matéria orgânica, pode propiciar um critério útil para escolher um processo de tratamento adequado, diante disso o lixiviado pode ser subdividido em dois grupos: lixiviado jovem e lixiviado maduro. Denomina-se lixiviado jovem para o chorume produzido nos primeiros 4 anos de operação do aterro sanitário. Este lixiviado possui grande quantidade de matéria orgânica biodegradável, pois nesta fase, ocorre uma fermentação anaeróbia dos RSU tendo como subprodutos ácidos orgânicos voláteis de característica ácida. Com tudo, o LAS jovem é derivado de processos como a complexa biodegradação de compostos orgânicos (ex.: celulose) e de compostos orgânicos dissolvidos simples (ex.: ácidos orgânicos). Com altos valores de  $\text{DBO}_5$ , indica-se tratamentos baseados em oxidações biológicas (Mcbean, 1995; Renou *et al.*, 2007; Othman *et al.*, 2010; Ghazi, 2014).

Após 4-5 anos, o lixiviado denominado maduro sofre um aumento no pH para cerca de 7-8. As mudanças ocorrem como resultado da oxidação dos compostos orgânicos biodegradáveis, tais como os ácidos orgânicos, e da produção de gases. Os compostos

orgânicos de difícil biodegradação permanecem (refratários), relacionados principalmente a presença de ácidos húmicos e fúlvicos (Silva *et al.*, 2016). Nesta fase há um aumento na concentração de bactérias metanogênicas, que por sua vez produzem um líquido com características básicas. Além disto, estes micro-organismos convertem os ácidos orgânicos voláteis para biogás ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ), contendo espécies muito mais recalcitrantes do que as produzidas nas fases preliminares de decomposição. O lixiviado maduro é caracterizado pela sua baixa fração  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  e elevado teor de nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ), os quais seus valores são muito utilizados para indicar a idade do lixiviado, podendo assim ser definidos estágios para a evolução da degradação dos RSU (McBean, 1995; Pacheco, 2004; Renou *et al.*, 2007; Othman *et al.*, 2010; Ghazi, 2014).

De modo geral, chorumes apresentam elevado potencial de impacto a longo prazo para o meio ambiente, gerando riscos à saúde pública e ecossistemas. Os gases e líquidos gerados na decomposição do LAS constituem as principais fontes de impactos ambientais associados a essa prática. Na ausência de tratamento, o gás metano é liberado para a atmosfera e os efluentes gerados causam a contaminação do solo e consequentemente, contaminação dos aquíferos (Camba *et al.*, 2013). A migração da pluma de contaminação depende de condições físicas e da estrutura geológica do local sendo que gradientes tais como a permeabilidade, a adsorção e a capacidade de infiltração, exercem influência significativa sobre o potencial de contaminação, sendo possível ainda determinar a posição e a velocidade de migração da pluma (Christensen *et al.*, 2001). Além disso, quando incorretamente gerenciados, os volumes de LAS dispostos em tanques tornam-se um perigoso passivo ambiental bem como podem se tornar criadouros de vetores, que por sua vez geram problemas sanitários de ordem pública.

### **3.4. Legislação ambiental**

Dentro de todo o contexto até aqui apresentado, é perceptível que soluções e regulamentações a cerca de todo o sistema de tratamento dos RSU necessita de atenção especial, desde a origem, segregação, triagem e disposição dos resíduos, bem como referente ao controle e tratamento do chorume e/ou lixiviado. Com isto, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), publicou em 1992 a Norma NBR nº 8.419, a qual fixa as condições mínimas exigíveis para apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos e, dentre os critérios para projeto convém destacar que, o projeto de aterro

sanitário deve contemplar sistema de drenagem e remoção de percolato e sistema de tratamento do percolato.

Somente em 2005, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) lançou a Resolução CONAMA nº 357, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Devido à necessidade de maiores especificidades quanto ao tratamento e disposição de águas residuárias, em 2011, a Resolução CONAMA nº 357 foi revogada pela Resolução nº 430, a qual enquadra novos poluentes dentre os quais alguns são comumente detectados nos chorumes, apresentando-se no Artigo 16 da mesma Resolução as condições e padrões de descarte para este efluente.

Dentre as Legislações Estaduais, destaca-se a Resolução nº 128 de 2006 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), que dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no estado do Rio Grande do Sul. E a Resolução CONSEMA nº 129 de 2006, que dispõe sobre a definição de critérios e padrões de emissão para toxicidade de efluentes líquidos lançados em águas superficiais do Rio Grande do Sul. A Tabela 3.1 sintetiza os principais padrões para emissão de efluentes segundo legislações Federais e Estaduais. Em Apêndice encontra-se a relação completa dos padrões de lançamentos de efluentes conforme as Legislações mencionadas.

**Tabela 3.1.** Padrões de lançamento de efluentes para corpos hídricos classe II, conforme as Legislações CONAMA e CONSEMA.

Parâmetro	CONAMA	CONAMA	CONSEMA	Unidades
	357/2005	430/2011	128/2006	
<b>pH</b>	6,0 – 9,0	5,0 – 9,0	6,0 – 9,0	Escala Sörensen
<b>Temperatura</b>	-	< 40	< 40	°C
<b>Turbidez</b>	100	n.a.	-	NTU
<b>Cor</b>	75	n.a.	-	mg Pt-Co L <sup>-1</sup>
<b>COT</b>	3 – 10**	n.a.	-	mg C L <sup>-1</sup>
<b>DQO</b>	-	-	150 – 400***	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>
<b>DBO</b>	-	120,00	40 – 180***	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>
<b>Ferro dissolvido</b>	0,3	15,00	10,00	mg Fe L <sup>-1</sup>
<b>Nitrogênio amoniacal</b>	0,5 – 3,7*	20,00	20,00	mg N L <sup>-1</sup>

Notas: (\*) Considerar o valor do pH; (\*\*) Valores previstos para águas classificadas como salinas e salobras; (-) Não especificado nestas Resoluções; (n.a.) Não alterado; (\*\*\*) Imprescindível considerar a vazão.

### 3.5. Tratamento do lixiviado

Com Legislações mais rígidas, é crescente o interesse em desenvolver sistemas eficientes para o tratamento do LAS. Os sistemas mais usuais para o tratamento de LAS são baseados em processos físico-químicos e/ou biológicos. Alguns dos tratamentos físico-químicos mais aplicados são a coagulação química seguida da floculação e decantação (Felici *et al.*, 2013), filtração convencional (Castilhos Jr. *et al.*, 2010), filtração por membranas (Tsilogeorgisa *et al.*, 2007) tal como a osmose reversa (Sir *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2013) e a adsorção (Foul, 2009; Aziz *et al.*, 2011).

Contudo sistemas baseados em oxidações biológicas ainda são os mais aplicados principalmente devido aos baixos custos de instalação e operação (Kettunen *et al.*, 1996; Yabroudi *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2015). No entanto, a permanência de compostos recalcitrantes aos processos biológicos faz com que seja necessária a implantação/incorporação de processos terciários com técnicas avançadas, tais como os Processos Oxidativos Avançados (POA). Tais POA têm sido aplicados com comprovada eficiência na redução de compostos orgânicos e recalcitrantes de diversas matrizes ambientais (Malato *et al.*, 2009; Manenti *et al.*, 2014; Lutterbeck *et al.*, 2015; Cheng *et al.*, 2016; Giannakis *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2016). Com isto, também têm sido aplicados integrados aos sistemas biológicos de tratamento dos LAS (Vilar *et al.*, 2011; Vilar *et al.*, 2012; Chemlal *et al.*, 2014; Moreira *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2016).

### 3.6. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Dentre as técnicas emergentes de tratamento, os POA têm se destacado entre a comunidade científica e com potencial aplicabilidade industrial, pois objetivando atender aos parâmetros ambientais, obtém elevadas eficiências de oxidação dos compostos orgânicos, bem como elimina os compostos refratários e recalcitrantes as fases de tratamento anteriores (Malato *et al.*, 2002).

Os POA consistem basicamente na combinação de uma série de reações químicas envolvendo a oxirredução (pela adição de um oxidante) de íons catalíticos e/ou semicondutores com o objetivo principal de gerar *in situ* um poderoso agente oxidante, o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Quando submetidos à irradiação UV-vis, a excitação molecular dos

compostos metálicos proporciona uma maior velocidade em seus ciclos de oxirredução e regeneração, aumentando significativamente a eficiência e a velocidade da reação. Malato *et al.* (2009) relatam que a versatilidade dos POA é aprimorada pelo fato de que existem diferentes formas de produzir os  $\cdot\text{OH}$ , conforme o requisito de cada tratamento. Métodos baseados em UV-Vis (fotólise),  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$  usam a fotocatalise do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$  para produzir os radicais. Já outros métodos como a fotocatalise heterogênea e homogênea, são baseados no uso de uma vasta gama de semicondutores (Fe,  $\text{TiO}_2$ , ZnO entre outros) e adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e irradiação com luz UV-vis. A diferença entre sistemas homogêneos e heterogêneos se dá pela presença de catalisadores semicondutores em fase sólida, nos sistemas heterogêneos (Teixeira e Jardim, 2004).

Dentre os POA, destaca-se a reação foto-Fenton a qual pode ser utilizada para promover a descontaminação de efluentes que contenham elevada carga orgânica, classificadas como bio-recalcitrantes. Este método é baseado na formação de espécies químicas altamente reativas que degradam moléculas recalcitrantes para compostos biodegradáveis. O princípio da reação pode ser explicado da seguinte maneira: quando complexos de Fe(II) são oxidados por  $\text{H}_2\text{O}_2$  e/ou irradiados, ocorre o primeiro ciclo de oxirredução do Fe(II) para o Fe(III), o qual reage novamente com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  formando os  $\cdot\text{OH}$ . Os  $\cdot\text{OH}$  são capazes de oxidar e em alguns casos até mineralizar moléculas orgânicas para formar produtos mais simples tais como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons, caracterizados pelo ataque não seletivo, que é um atributo muito útil para o tratamento de águas residuais, apresentando-se como uma solução para vários problemas de poluição (Malato *et al.*, 2009; Nogueira, 2007; Pignatello, 1992). A reação foto-Fenton tem sido aplicada com muito sucesso no tratamento de amostras contendo fármacos (Dias *et al.*, 2014), efluentes têxteis (Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2015), efluentes de curtume (Borba *et al.*, 2013) e efluentes vinícolas (Souza *et al.*, 2013).

Seu crescente estudo e aplicabilidade vêm consolidando os POA quanto a promover a destruição completa das moléculas recalcitrantes em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ou em compostos biodegradáveis que podem ser facilmente oxidados pelos processos biológicos (Soares *et al.*, 2014; Blanco *et al.*, 2012). Com isto, torna-se atrativo a sua aplicação integrada, em sequencial, a processos constituídos basicamente por oxidação biológica. Pesquisas recentes têm estudado a integração da reação foto-Fenton com oxidação biológica (Malato *et al.*, 2009; Rosáles *et al.*, 2012; Soares *et al.*, 2013; Manenti *et al.*, 2014; Moreira *et al.*, 2015; Silva *et*



*al.*, 2015; Silva *et al.*, 2016).

Para avaliar sua aplicação e possível integração com outras técnicas de tratamento, faz-se necessário conhecer as condições ótimas operacionais do fotoreator: (i) devido a solubilidade do íon ferro e seu diagrama de especiação em cada solução específica, as melhores eficiências da reação são obtidas com pH ácido ( $< 3,6$ ) (Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2015); (ii) a concentração de catalisador deve ser controlada pois seu excesso diminui a possibilidade da sua própria ativação, ou seja, quanto maior a quantidade de espécies que absorvem luz, menor será a quantidade de fótons UV transmitidos para as partes mais profundas da solução, onde não haverá a irradiação do próprio catalisador; por outro lado, poucas concentrações podem ser insuficientes para a adequada produção de  $\cdot\text{OH}$ ; (iii) já a concentração de oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), também deve ser monitorada, pois em grande quantidade, o próprio  $\text{H}_2\text{O}_2$  em excesso pode reagir com os  $\cdot\text{OH}$ , gerando os radicais hiperoxila ( $\cdot\text{O}_2\text{H}$ ) os quais são menos reativos (Nogueira *et al.*, 2007; Malato *et al.*, 2009; Módenes *et al.*, 2012a-b; Manenti, 2013; Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2014a-b; Manenti *et al.*, 2015).

Contudo, um dos maiores inconvenientes atribuídos às reações foto-Fenton é a necessidade de acidificação da solução. Quando o processo foto-Fenton é conduzido a um pH alto é detectada uma lenta atividade, que pode ser explicada pela formação e precipitação de hidróxidos de ferro, que não reagem com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Além disto, pesquisas recentes (Vilar *et al.*, 2012; Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2014, Manenti *et al.*, 2015) reportam a formação de complexos entre os íons de ferro com os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânico, ou ainda a precipitação do íon ferro em fosfatos, indisponibilizando a quantidade de catalisador solúvel na solução requerida pela reação, e consequentemente resultando em baixas cinéticas de reação e taxas de conversão.

Com o objetivo de evitar a formação destes complexos, alguns estudos utilizaram ligantes/complexantes orgânicos tais como ácido oxálico, ácido cítrico, EDTA e EDDS, como indutores da reação foto-Fenton (Seraghni *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2012; Monteagudo *et al.*, 2012; Manenti *et al.*, 2015). Com isto, foi possível estabilizar o catalisador devido a sua complexação aos ligantes, formando compostos ferricarboxílicos (ferrioxalato, ferricitrato,  $\text{Fe(III)+EDTA}$  e  $\text{Fe(III)+EDDS}$ ), os quais são mais estáveis em comparação aos formados entre os poluentes e o catalisador. Além disto, são mais fotossensíveis, possibilitando uma maior transferência de energia para ativação da reação, e com isto, resultam em um maior

rendimento quântico de formação do  $\cdot\text{OH}$  (Pérez *et al.*, 2002; Andrade, 2005; Manenti *et al.*, 2015).

O uso de reações  $\text{Fe(III)} + \text{ligante} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$  possibilita formar complexos mais fortes, estáveis e solúveis possibilitando: (i) evitar a complexação do íon ferro com o material orgânico; (ii) obter maior produção de complexos férricos solúveis; (iii) permitir que o processo funcione em pH mais alto, já que estes são mais solúveis; iv) maior fotossensibilidade sob radiação UV-vis; v) promover uma rápida regeneração de  $\text{Fe(III)}$  elevando a produção do  $\cdot\text{OH}$  (Malato *et al.*, 2009; Xue *et al.*, 2009; Monteagudo *et al.*, 2010 e 2012; Vedrenne *et al.*, 2012; Manenti *et al.*, 2015; Soares *et al.*, 2015; Durán *et al.*, 2015).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos analíticos e experimentais foram realizados nos Laboratórios de Efluentes, Águas e Ecotoxicologia da UFFS, *Campus* de Cerro Largo-RS; bem como com suporte da Central Analítica da UNIOESTE, *Campus* de Toledo-PR.

### 4.1. Amostras de lixiviado

As amostras de lixiviado foram coletadas em uma Central Regional de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, localizada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Esta Central de Tratamento consiste na recepção e disposição dos resíduos sólidos urbanos, previamente triados, de diversos municípios circunvizinhos, sendo que apenas o material orgânico é destinado para as células de disposição. O chorume, oriundo do processo de decomposição do material orgânico, é percolado e lixiviado até os drenos que o conduzem para um sistema de tratamento de efluentes baseado na osmose reversa. Este chorume bruto (sem tratamento) é caracterizado por apresentar elevada coloração (preto/castanha) e turbidez, bem como elevado teor orgânico expresso em altos valores de demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO<sub>5</sub>), carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total. Além disto, a fração dos componentes orgânicos biologicamente oxidáveis geralmente é baixa (DBO<sub>5</sub>/DQO < 0,4 = não biodegradável). Estas características possivelmente são originárias da quebra de moléculas de substâncias húmicas, dos próprios microrganismos e seus metabólitos, bem como hidrocarbonetos aromáticos, os quais são representados pela elevada absorvância nos comprimentos de onda relativos (228, 254, 284 e 310 nm). Além disto, uma fração de material inorgânico lhe confere um pH levemente alcalino, alta condutividade e dureza. A Tabela 4.1 apresenta a caracterização do lixiviado bruto.

Estas características justificam a necessidade do tratamento antes de qualquer outra forma de despejo em corpos hídricos bem como sua própria disposição nos solos. Com isto, a empresa responsável pelo tratamento deste efluente optou na utilização do processo de separação por osmose reversa. Embora este processo apresentou-se ser muito eficiente, possibilitando obter o permeado (água tratada) de elevada qualidade e de possível atendimento a todas as legislações específicas, um inconveniente resíduo líquido e/ou

subproduto originário do tratamento continua disponível, o concentrado. Se por um lado tem-se uma parcela de água tratada em condições adequadas, por outro, um enorme volume deste chorume concentrado vem sendo acumulado e armazenado em um tanque de estocagem, que embora impermeabilizados, continuam representando riscos ao meio ambiente. Desta forma, baseado na necessidade de tratamento e destinação deste volume de resíduo líquido concentrado, foi selecionado como objeto de estudo deste trabalho e coletado o lixiviado pré-tratado (concentrado pós-osmose reversa). As amostras tratadas e não tratadas pela reação foto-Fenton foram preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005).

**Tabela 4.1.** Caracterização do LAS bruto.

Parâmetros	Valor	Unidades
pH	7,86	Escala Sörensen
Temperatura	20,8	°C
Cor (dil. 1:50)	203	mg Pt-Co L <sup>-1</sup>
Turbidez	59	NTU
Polifenóis totais	197	mg ácido cafeico L <sup>-1</sup>
Absorvância em 254 nm	0,983	-
Sólidos Totais (ST)	5	g L <sup>-1</sup>
Sólidos Suspensos (SS)	433	mg L <sup>-1</sup>
Sólidos Voláteis (SV)	397	mg L <sup>-1</sup>
Sólidos Fixos (SF)	115	mg L <sup>-1</sup>
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	2350	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO <sub>5</sub> )	420	mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,18	-
Carbono Total Dissolvido (CTD)	933	mg C L <sup>-1</sup>
Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)	159	mg C L <sup>-1</sup>
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	774	mg C L <sup>-1</sup>
Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)	427	mg N L <sup>-1</sup>
Ferro dissolvido	9,2	mg Fe L <sup>-1</sup>

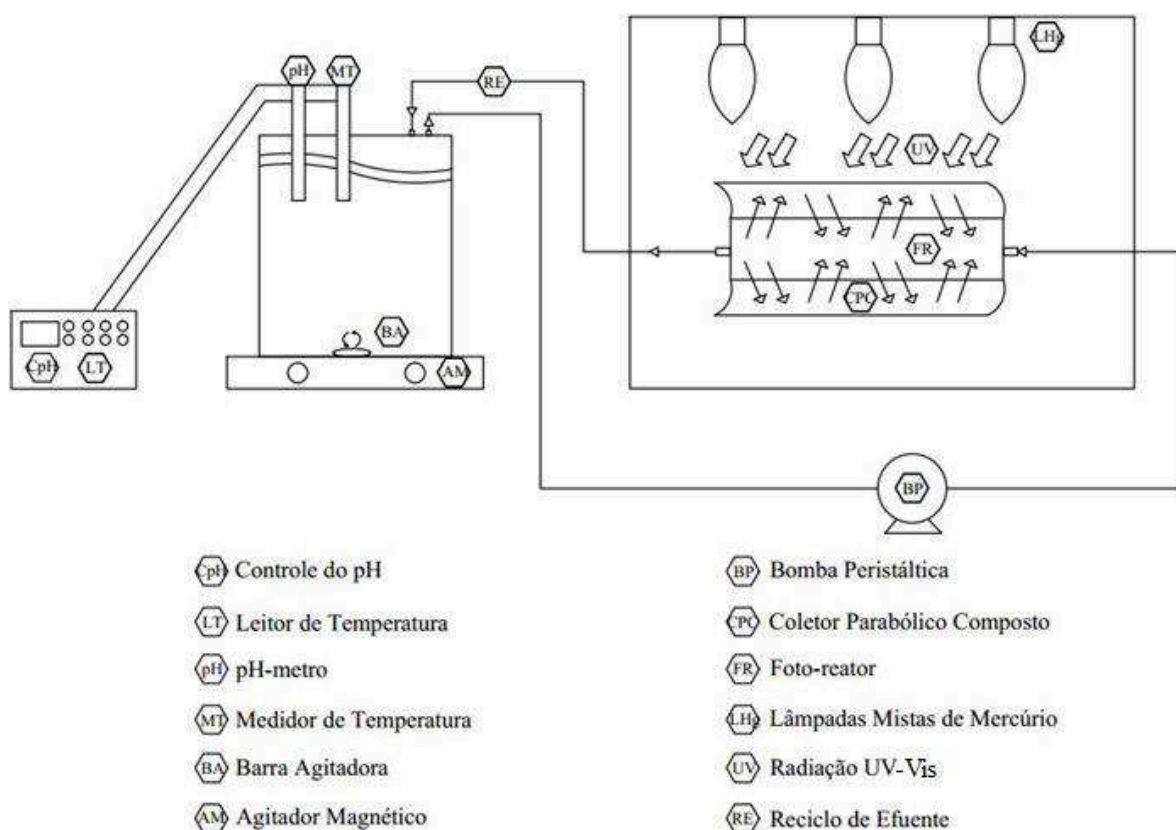
#### 4.2. Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes químicos utilizados apresentam pureza de grau analítico. A água destilada foi produzida utilizando um sistema Millipore® (Nova Instruments, NI 2007). Ácido sulfúrico (Vetec, 1,5 M) e hidróxido de sódio (ALPHATEC, 6 M) foram utilizados para ajustar o pH das amostras, quando necessário. Peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (ALPHATEC, 30% v/v, 1.10 g cm<sup>-3</sup>), sulfato de Fe(II) hepta-hidratado (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, Vetec) e cloreto de Fe(III) hexa-hidratado (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, Merck) foram utilizados como reagentes Fenton. EDTA (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Dinâmica) foi utilizado como ligante orgânico. Metavanadato de amônia (Sigma-Aldrich) e ácido acético (Panreac, 99,5%), bem

como 1,10-fenantrolina ( $C_{12}H_8N_2$ , Fluka, 99%) e ácido ascórbico ( $C_6H_8O_6$ , Synth, 176,13%), foram utilizados para as determinações de  $H_2O_2$  e Fe total dissolvido, respectivamente.

### 4.3. Foto-reator

Para a realização dos experimentos foi utilizado um foto-reator de escala laboratorial, desenvolvido com base em um protótipo comercial (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), denominado SUNTEST, descrito por Soares *et al.* (2014), Manenti *et al.* (2015) e Klein (2015). O fotoreator encontra-se instalado no Laboratório de Efluentes da UFFS/*Campus* de Cerro Largo-RS. A Figura 4.1 apresenta um esquema do sistema fotocatalítico utilizado.



**Figura 4.1.** Representação esquemática do foto-reator em escala laboratorial.

O módulo experimental consiste em uma caixa com revestimento interno em inox (80 cm x 80 cm x 50 cm) e equipada com três lâmpadas mistas de alta pressão de Hg (FLC-E40, 500 W), instaladas na parte superior, como fonte simulada de radiação solar (UV-Vis) e 0,4 m<sup>2</sup> de área efetivamente iluminada. A luz artificial foi focada em um tubo (foto-reator)

cilíndrico em borossilicato (Schott-Duran 3.3, Alemão, *cutoff* 280 nm, diâmetro interno de 46.4 mm, 180 mm de comprimento, e espessura de 1.8 mm) utilizando um coletor parabólico concentrador (CPC) com refletores em alumínio anodizado eletropolido (0,023 m<sup>2</sup> de área iluminada). Como um sensor de radiação UV, um radiômetro de banda larga (Apogee, modelo UM-200) foi posicionado no mesmo nível do foto-reator para medir a irradiação incidente por unidade de área iluminada ( $W_{UV} \text{ m}^{-2}$ ). Para garantir uma boa homogeneização da solução durante os experimentos, foi utilizado um recipiente externo de vidro (1 L) contendo um agitador magnético (Centauro, modelo CAMA - 15). Além disto, uma bomba peristáltica (MS TECNOPON, modelo DMC 100) foi utilizada para manter uma recirculação adequada da solução. Todos os tubos e conexões são em teflon. Também foi utilizado um medidor de pH e temperatura da solução (HANNA, HI 3221).

#### 4.4. Procedimento experimental

Para o estudo das reações foto-Fenton utilizando o sistema de escala laboratorial, o recipiente de vidro foi acoplado por tubos ao fotoreator cilíndrico, que por sua vez foi posicionado no centro focal do CPC, e preenchido com 1 L de lixiviado concentrado (uma pequena alíquota da amostra inicial foi coletada). Após, a bomba peristáltica foi ligada mantendo uma taxa de fluxo de 0,63 L min<sup>-1</sup> dentro do sistema fechado. As três lâmpadas foram ligadas proporcionando uma radiação de 1500 W, o que corresponde a uma irradiação de luz UV-Vis de cerca de 9  $W_{UV} \text{ m}^{-2}$ , medidos pelo sensor UV no centro do fotoreator. No sistema fechado, uma fração (27%) do total de lixiviado permaneceu dentro do fotoreator durante 0,43 min., e constantemente irradiada por luz UV-visível. Enquanto isso, o volume remanescente foi mantido no escuro durante 1,16 min.

A quantidade de energia UV acumulada ( $Q_{UV,n}$ , J L<sup>-1</sup>) por unidade de volume de lixiviado no interior do reator, no intervalo de tempo  $\Delta t$ , foi estimado pela Equação 1 (Malato *et al.*, 2002).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t}; \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (1)$$

onde  $t_n$  (s) é o tempo correspondente para o número  $n$  de amostras,  $V_t$  (L) é o volume total no reator,  $A_r$  (m<sup>2</sup>) é a área superficial iluminada do coletor e  $\overline{UV}_{G,n}$  é a média de irradiação UV medida durante o período de tempo  $\Delta t_n$  (s).

Após um curto período de transferência de energia UV-Vis e consequentemente calor, aguardou-se que a temperatura da solução fosse estabilizada (de  $\approx 20$ -43°C). Além disto, o pH da solução foi ajustado para os valores requeridos (2,8-7,0) e nova alíquota foi coletada. Antes de iniciar as reações, o EDTA e os íons catalíticos de ferro foram adicionados ao efluente em concentrações pré-estabelecidas (1:1 M) (Huang *et al.*, 2012) e uma alíquota foi recolhida após cada etapa ( $\approx 5$  min.), para avaliar a homogeneização e a concentração de ferro dissolvido definitivo (80-120 mg L<sup>-1</sup>, descontando a concentração de íon ferro existente no LAS). Para as reações Fenton e foto-Fenton convencionais, o EDTA não foi adicionado e apenas a segunda foi submetida à irradiação. Já a fotólise compreendeu apenas na exposição à radiação UV-Vis, sem qualquer adição de reagentes.

Finalmente, cada execução de reação foi iniciada quando a primeira dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (500 mg L<sup>-1</sup>) foi adicionado ao efluente. Periodicamente, alíquotas de amostras tratadas foram recolhidas para monitorar a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual. Quando determinado um valor residual com concentração abaixo de 100 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, uma reposição para até o valor inicial foi realizada. A fim de determinar o desempenho ótimo do tratamento utilizando um reator de escala laboratorial, a descoloração e a redução dos compostos aromáticos (254 nm) foram escolhidas como variáveis respostas.

#### 4.5. Determinações analíticas

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio foi realizada por espectrofotometria utilizando o método metavanadato de amônio (Nogueira *et al.*, 2005). Este método baseia-se na formação de um cátion de cor vermelho-alaranjado quando o peróxido reage com o metavanadato. A absorbância do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é detectada por espectrofotometria a 450 nm. A concentração do íon ferro foi determinada através do método colorimétrico com 1:10 Fenantrolina. Este método baseia-se na complexação do cátion Fe<sup>2+</sup> com este composto, dando origem à um complexo colorido que é detectado através da medição da absorbância a 510 nm. Para a determinação do ferro total é realizada uma redução do cátion Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>

através da adição de ácido ascórbico (ISO 6332:1988). A demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>) foi determinada de acordo com o protocolo OECD-301F utilizando um sistema OxiTop (respirometria manométrica), conforme descrito no Standard Methods (APHA, 2005). A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada pelo método colorimétrico de refluxo fechado conforme descrito no Standard Methods (APHA, 2005). Esta metodologia foi aferida em quintuplicatas analíticas utilizando uma solução padrão (Combicheck 20) com  $750 \pm 75 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . O resultado médio obtido foi de  $718 \pm 18,9 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ . O carbono orgânico dissolvido (COD), o qual é uma subtração do carbono total dissolvido (CTD) do carbono inorgânico dissolvido (CID), bem como o nitrogênio total foram determinados utilizando um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu, modelo TOC-VCPH). A cor foi determinada utilizando o método descrito no Standard Methods (APHA, 2005) e expresso em unidades de cor (Pt-Co). Para medição da cor adotou-se uma diluição de 1:50. A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro (PoliControl, AP 2000 iR) e expressa em unidades de turbidez (NTU). O pH e a temperatura das soluções foi aferido utilizando um pHmetro/temperatura (HANNA, HI 3221). A condutividade foi determinada utilizando um condutivímetro (Digimed, DM-32). Os sólidos totais (ST), suspensos (SS), voláteis (SV) e fixos (SF) foram determinados utilizando métodos gravimétricos segundo o Standard Methods (APHA, 2005). A absorvância nos comprimentos de onde máxima absorção relativa aos compostos aromáticos simples (254 nm) e conjugados (228, 284 e 310 nm) foram avaliados utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-Scientific, Evolution 201). A concentração de polifenóis totais ( $\text{mg ácido cafeico L}^{-1}$ ) foi determinada por espectroscopia a 765 nm utilizando o reagente Folin-Ciocalteau (Folin e Ciocalteau, 1927). Todas as amostras foram previamente centrifugadas a 3000 rpm durante 3 min (CELM, LS-3 Plus), exceto para as determinações dos sólidos, DQO e DBO<sub>5</sub>.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização do lixiviado

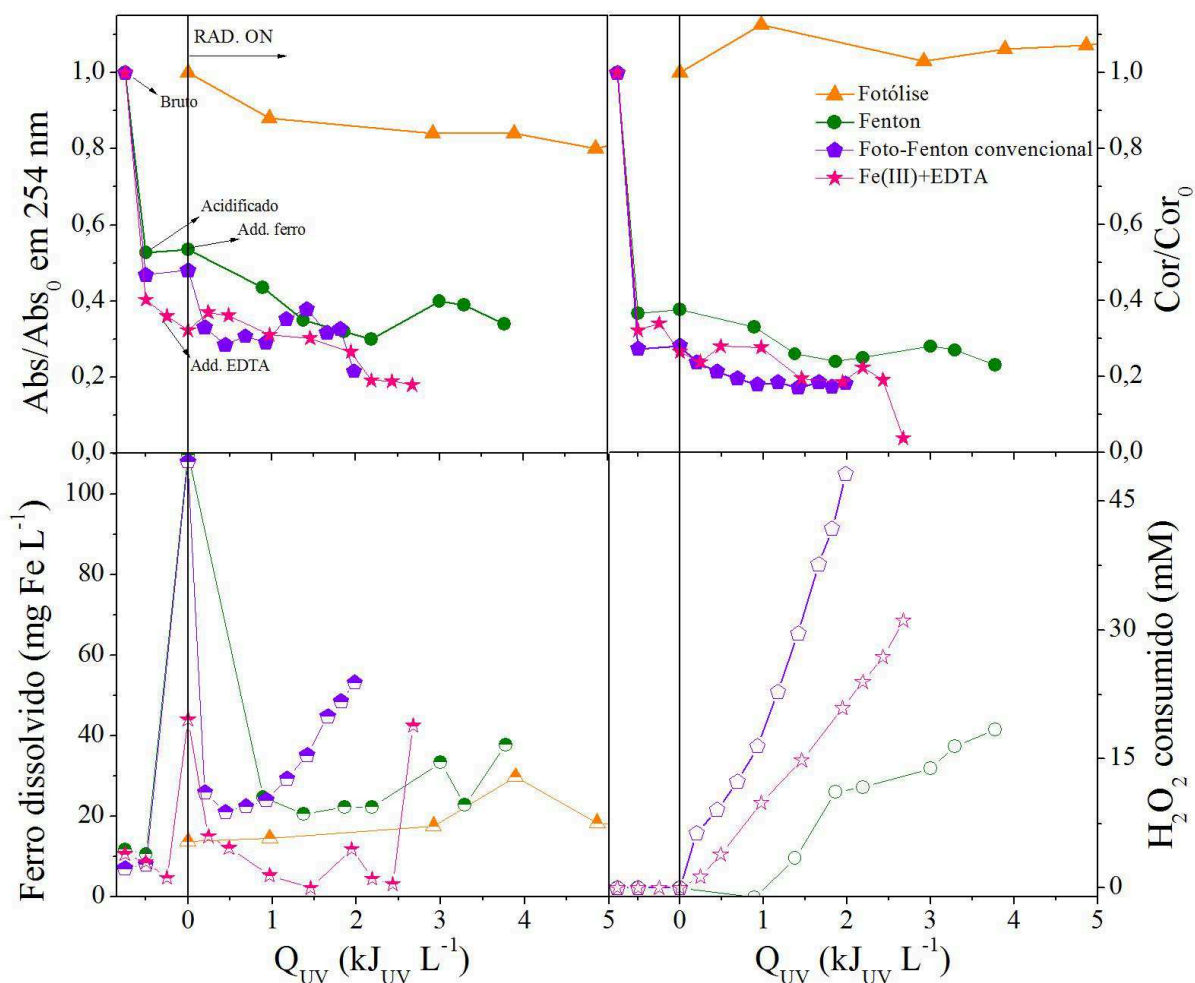
A Tabela 5.1 apresenta as principais características do LAS pré-tratado por osmose reversa. Este efluente é oriundo da decomposição dos compostos orgânicos característicos dos resíduos sólidos, resultando em uma elevada carga orgânica expressa pelos altos valores de COD, DQO, DBO<sub>5</sub> e nitrogênio. Bem como altos valores de absorvância nos  $\lambda_{\text{máx}}$  relativos aos compostos aromáticos simples e conjugados, os quais também são confirmados pelas altas concentrações de polifenóis (anéis aromáticos ligados a grupos hidroxila). No entanto, a razão DBO<sub>5</sub>/DQO expressa uma boa parcela de material biodegradável. Já o conteúdo orgânico e inorgânico coloidal (CID, NTD, FTD) podem ser subprodutos oriundos da decomposição dos resíduos, os quais absorvem parte da radiação conferindo também uma elevada coloração. Bem como, a presença elevada de sólidos atenua a capacidade de transferência de intensidade de luz conferindo uma elevada turbidez. Além disto, o pH levemente alcalino e alta condutividade podem expressar a presença de frações de poluentes inorgânicos, tal como o íon ferro, o qual pode ser utilizado como reagente Fenton.

**Tabela 5.1.** Caracterização do LAS pré-tratado pela osmose reversa.

Parâmetros	Valor	Unidades
pH da solução	8	Escala Sörensen
Temperatura	18,4	°C
Condutividade	22,0	$\mu\text{S cm}^{-1}$
Cor (dil. 1:50)	301	$\text{mg Pt-Co L}^{-1}$
Turbidez	92	NTU
Polifenóis totais	273	$\text{mg ácido cafeico L}^{-1}$
Sólidos Totais (ST)	7,5	$\text{g L}^{-1}$
Sólidos Suspensos (SS)	619	$\text{mg L}^{-1}$
Sólidos Voláteis (SV)	471	$\text{mg L}^{-1}$
Sólidos Fixos (SF)	273	$\text{mg L}^{-1}$
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	3450	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO <sub>5</sub> )	850	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,25	-
Carbono Total Dissolvido (CTD)	1409	$\text{mg C L}^{-1}$
Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)	189	$\text{mg C L}^{-1}$
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	1220	$\text{mg C L}^{-1}$
Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)	739	$\text{mg N L}^{-1}$
Ferro total dissolvido (FTD)	15	$\text{mg Fe L}^{-1}$
Absorvância em 228 nm	0,795	-
Absorvância em 254 nm	1,470	-
Absorvância em 284 nm	1,465	-
Absorvância em 310 nm	4,289	-

## 5.2. Tratamento do lixiviado utilizando diferentes POAs

Com objetivo de avaliar a eficiência de diferentes POA, foram realizados ensaios experimentais para cada reação em estudo. Os perfis de redução da cor e da absorvância em 254 nm utilizando as reações Fenton, foto-Fenton convencional e Fe(III)+EDTA, mediados em pH da solução 2,8 e 100 mg Fe L<sup>-1</sup>, bem como a fotólise, são apresentados na Figura 5.1.



**Figura 5.1.** Perfis de redução da cor e da absorvância em 254 nm utilizando as reações Fenton, foto-Fenton convencional e Fe(III)+EDTA, mediados em pH da solução 2,8 e 100 mg Fe L<sup>-1</sup>, bem como a fotólise.

Observando a Figura 5.1 verifica-se que a fotólise não é suficiente para degradar o lixiviado, devido a permanência constante dos valores de cor. No entanto, verifica-se um decréscimo de  $\approx 15\%$  na absorvância em 254 nm, o que pode ser atribuído à oxidação causada pela combinação de irradiação UV com a presença de pequenas quantidades de íon ferro

presente no efluente ( $15 \text{ mg Fe L}^{-1}$ ). Enquanto, para as reações Fenton e suas derivações os resultados obtidos foram similares, esboçando uma redução de  $\approx 25\%$  dos compostos aromáticos e  $\approx 10\%$  da cor. Estes resultados de oxidação são de baixa relevância em relação ao elevado decaimento dos parâmetros cor e absorvância obtidos antes mesmo do início das reações, ou seja, apenas com a adição dos reagentes Fenton e de controle do pH. Além disto, o decaimento das concentrações do íon ferro em solução resultam em um meio reacional desprovido de catalisador ocasionando em poucos ciclos de oxirredução e formação do  $\cdot\text{OH}$  e consequentemente, baixas cinéticas de reação como pode ser evidenciado na Figura 5.1. Estudos recentes também identificaram este fenômeno, quando Manenti *et al.* (2015) utilizando a reação foto-Fenton convencional, reportaram que o abatimento de carbono não pode ser associado a oxidação típica dos POA, porque quando os íons de ferro complexam com o material orgânico acabam por precipitar/decantar.

Contudo todas as reações apresentaram limitações relacionadas principalmente a acidificação das amostras. Pois verifica-se que no momento de acidificação do lixiviado houve uma redução de  $\approx 54\%$  e  $\approx 73\%$  dos compostos aromáticos e cor, respectivamente (ver Figura 5.1). Este fenômeno pode estar relacionado à precipitação dos ácidos húmicos, os quais são responsáveis por expressar composição orgânica resultando nas reduções dos valores absorvância em 254 nm e redução da cor. Silva *et al.* (2013a), constataram em sua pesquisa que depois da acidificação de um lixiviado houve uma redução dos ácidos húmicos, conduzindo a um abatimento de 37% e 22% da concentração de substâncias húmicas e carbono orgânico dissolvido, respectivamente.

Com isto, como diversos autores têm relatado a utilização de ácidos orgânicos para induzir a reação foto-Fenton, alcançando oxidação de diversos poluentes em pH da solução próximo ao neutro (Seraghni *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2012; Monteagudo *et al.*, 2012; Manenti *et al.*, 2015), justifica-se avaliar a reação  $\text{Fe(III)+EDTA/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a diferentes pH da solução, principalmente com o objetivo de eliminar a etapa de acidificação que ocasiona a redução dos parâmetros avaliados.

### **5.3. Estudo das principais variáveis operacionais da reação**

#### **5.3.1. Estudo da influência do pH da solução**

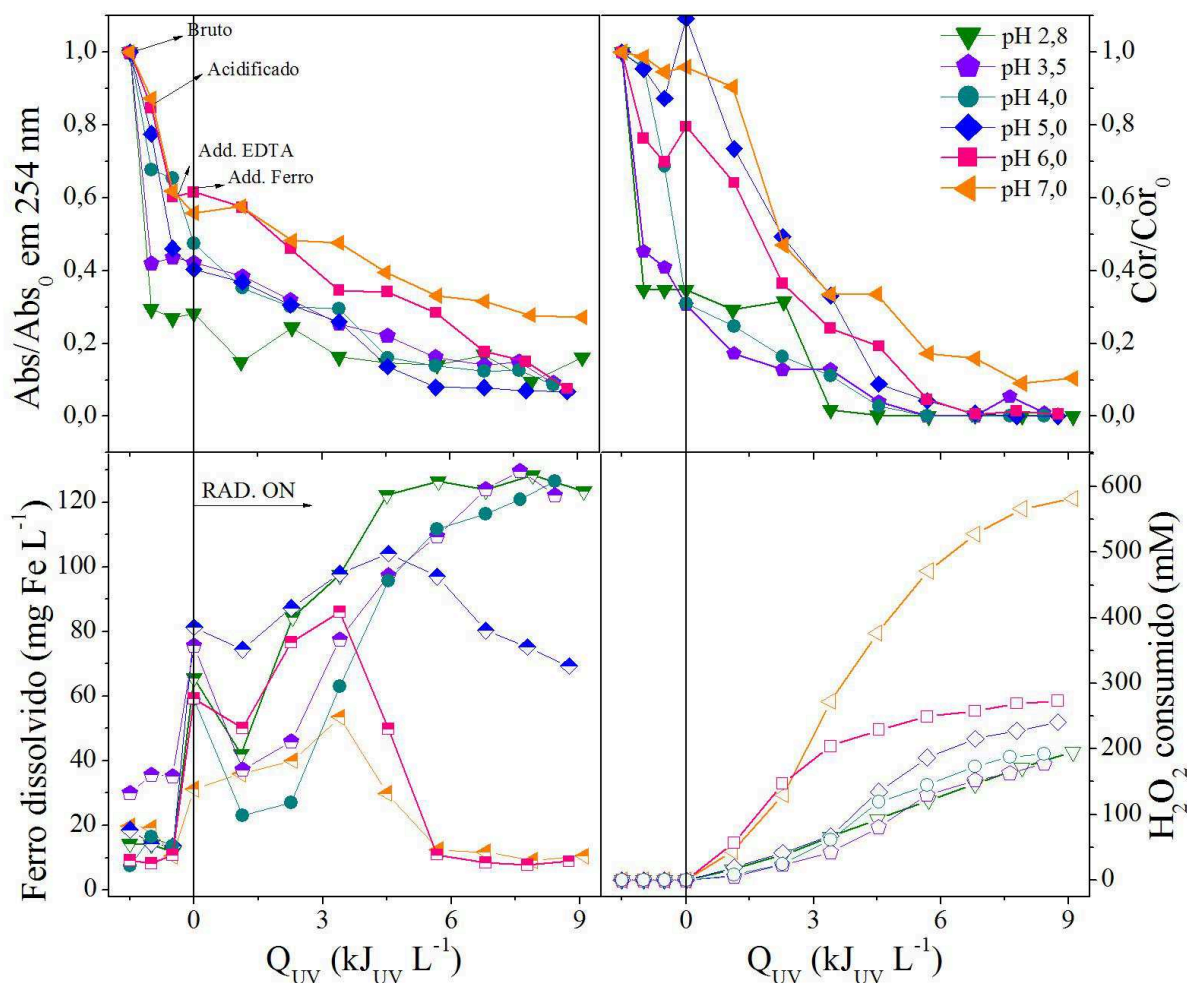
Uma das maiores desvantagens associadas aos POA é a dependência dos valores de

pH da solução para manter o íon ferro dissolvido e alcançar taxas de degradação eficientes. Conforme reportado na literatura, pH ácidos tem demonstrado melhores resultados devido a formação de complexos férricos altamente foto-ativos como as espécies  $\text{FeOH}^{2+}$ , além de evitar a precipitação dos íons de ferro na forma de hidróxidos (Pignatello *et al.*, 2006; Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2015). Entretanto o uso de pH ácido causa inconvenientes como o descarte de lodo ácido, bem como custos relacionados ao consumo de ácidos para a correção do pH e posteriormente, custos relacionados com a neutralização para o descarte do efluente em corpos hídricos. Além disso, há um aumento da concentração de sulfatos e cloretos na solução após adição de grandes quantidades de ácido sulfúrico e/ou clorídrico, respectivamente (Silva *et al.*, 2013a-b; Saraiva *et al.*, 2014).

Quando se faz uso de um agente complexante é possível trabalhar em uma faixa de pH mais ampla, e não necessariamente ácida (Andrade, 2005). Com isto, foram realizados experimentos a fim de investigar quais valores de pH da solução seriam mais adequados para oxidar o LAS. A Figura 5.2 apresenta os perfis de descoloração e redução da absorvância em 254 nm utilizando a reação  $\text{Fe(III)+EDTA/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  mediadas em diferentes pH (2,8-7,0) e  $120 \text{ mg Fe L}^{-1}$ .

Nos ensaios realizados em pH ácidos, nota-se que há diminuição de compostos aromáticos e redução da cor na etapa de acidificação, onde observou-se uma maior formação de espuma e lodo que pode ser associada a precipitação de compostos húmicos. Segundo Silva *et al.* (2013b) se ocorrer a precipitação de ácidos húmicos durante o processo de acidificação e se o tempo de tratamento oxidativo não for longo o suficiente para degradar essas moléculas, depois da neutralização final do efluente, esses compostos podem se redissolver e serem descarregados nos corpos hídricos.

Analisando a Figura 5.2, percebe-se que os perfis em pH ácido (2,8-4,0) demonstram velocidade de reação menor e alcançam poucos 30% de redução, mesmo com maiores concentrações de íon ferro dissolvido ( $\approx 120 \text{ mg Fe L}^{-1}$ ). No entanto, embora com concentrações de íon ferro dissolvido menores ( $\approx 80 \text{ mg Fe L}^{-1}$ ), as reações com os pH's 5,0 e 6,0 foram eficientes na oxidação do LAS, levando a uma taxa de degradação de aproximadamente 70%. Enquanto para o pH 7,0 observou-se um maior decaimento do catalisador na solução, o que pode estar relacionado a menor dissolubilidade do íon ferro. Nesta condições, a eficiência ficou limitada em cerca de 56%.



**Figura 5.2.** Perfis de descoloração e redução da absorvância em 254 nm utilizando a reação  $\text{Fe(III)} + \text{EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  mediadas em diferentes pH (2,8-7,0) e  $120 \text{ mg Fe L}^{-1}$ .

Os melhores resultados obtidos nas reações realizadas em pH 5,0 e 6,0 podem ser explicados pelo aumento da fração molar de espécies de ferro altamente foto-reativas, tal como o  $\text{FeOH}^{2+}$ . Conforme demonstrado por Manenti *et al.* (2014) mediante diagramas de especiação, para alguns efluentes a fração molar de  $\text{FeOH}^{2+}$  é mais favorável em valores de pH maiores que 2,8.

No que tange o consumo de oxidante, observa-se que nas faixas de pH mais altas houve maior consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ver Figura 5.2), o que está relacionado a maior eficiência da reação, requerendo maiores quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para uma maior formação de  $\cdot\text{OH}$ . Computando-se assim cerca de  $275 \text{ mM de H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$  para pH entre 5,0 e 6,0 e mais que o dobro ( $582 \text{ mM de H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ ) para pH 7,0.

Baseado nisto, conclui-se que os valores de pH 5,0 e 6,0 apresentam os resultados

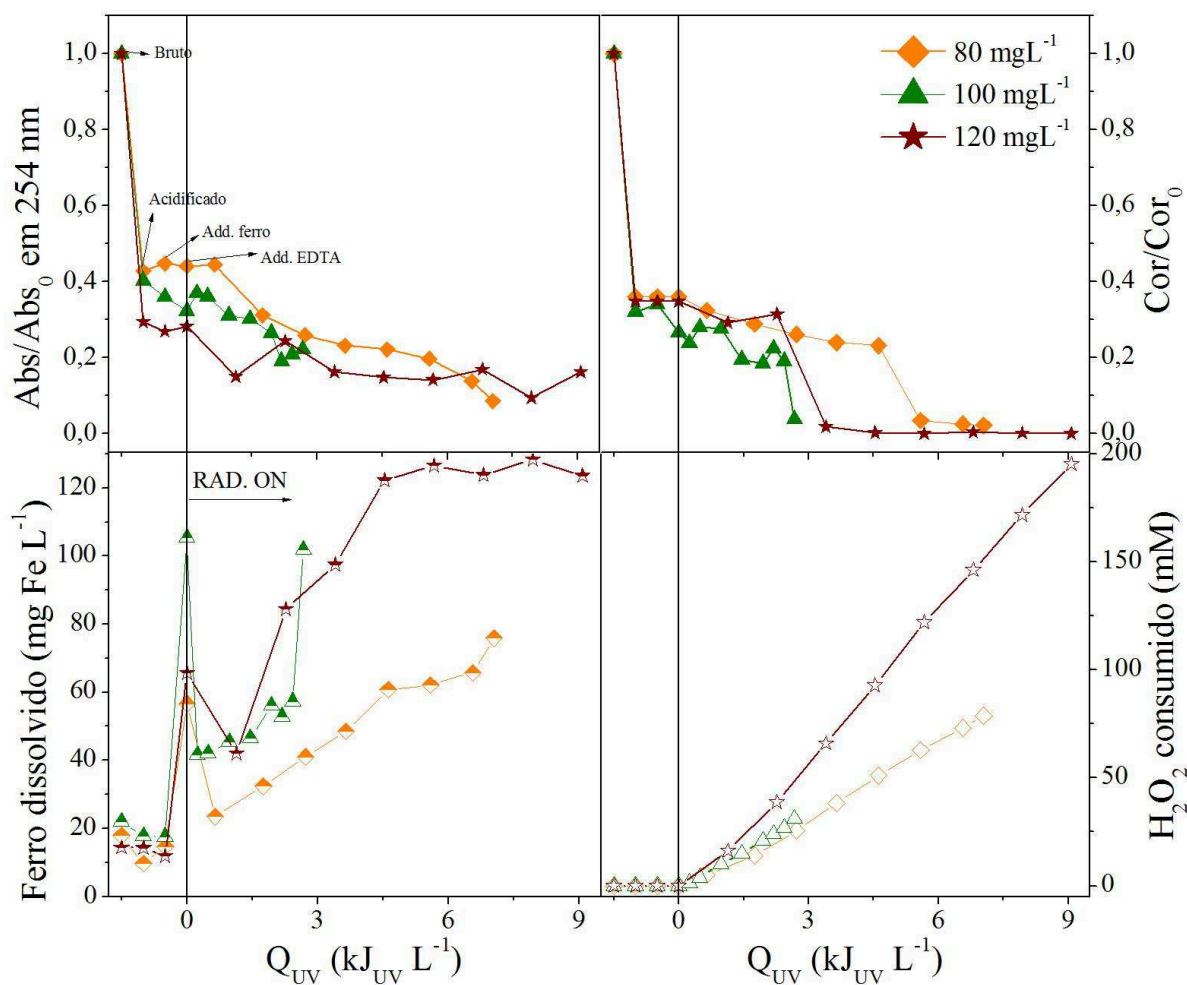
mais significativos, onde houve baixa precipitação de ácidos húmicos na etapa de acidificação e pequena decaimento do íon ferro. Ainda com a intenção de reduzir custos com acidificação e neutralização do efluente, opta-se pelo pH da solução em torno de 6,0 como o mais adequado para oxidar LAS, levando a uma redução de 54% dos compostos aromáticos e 78,5% de descoloração, além de evitar a necessidade de neutralização para descarte final.

### **5.3.2. Estudo da influência da concentração do íon ferro**

Efluentes que apresentam elevada coloração absorvem irradiação em maior intensidade que outros de menor coloração, diminuindo o número de fótons transferidos para a solução e disponibilizados para ativar o catalisador, sendo necessário adicionar maiores quantidades de ferro para atingir as taxas de reações pretendidas (Malato *et al.*, 2009). Assim é importante investigar uma concentração de catalisador ótima para efluentes com diferentes características de compostos que lhe conferem cor. Para isto, foram realizados testes variando a concentração do íon ferro (80-120 mg Fe L<sup>-1</sup>) mediante reações com pH da solução 2,8 e 6,0, conforme apresentado nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente.

No experimento conduzido em pH 2,8 não houve significativa redução de cor e absorbância em 254 nm imediatamente após a adição de ferro, entretanto confirma novamente um decaimento de 60% destes após a etapa de acidificação, devido a precipitação de alguns compostos orgânicos, como ácidos húmicos, o que pode ser observado na Figura 5.3.

Embora boa parte dos poluentes foram removidos na acidificação, e diferentes concentrações de íon ferro não surtiram efeitos significativos de oxidação, verificou-se que após cerca de 3 kJ<sub>UV</sub> L<sup>-1</sup> uma parcela do restante dos poluentes sofre oxidação. Este período de constância é denominado período de indução, onde o íon ferro vai sendo aos poucos liberado na solução devido ao ataque oxidativo aos complexos formados com os poluentes, como pode ser verificado no acréscimo de concentração do catalisador. Durante a reação, este período caracteriza-se por um baixo consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e baixas taxas de oxidação, seguido de elevada velocidade de reação logo que o catalisador é liberado (Soares *et al.*, 2014). Contudo, ambas as reações alcançaram resultados similares, reduzindo cerca de 19% dos compostos que absorvem em 254 nm e 30% de descoloração.

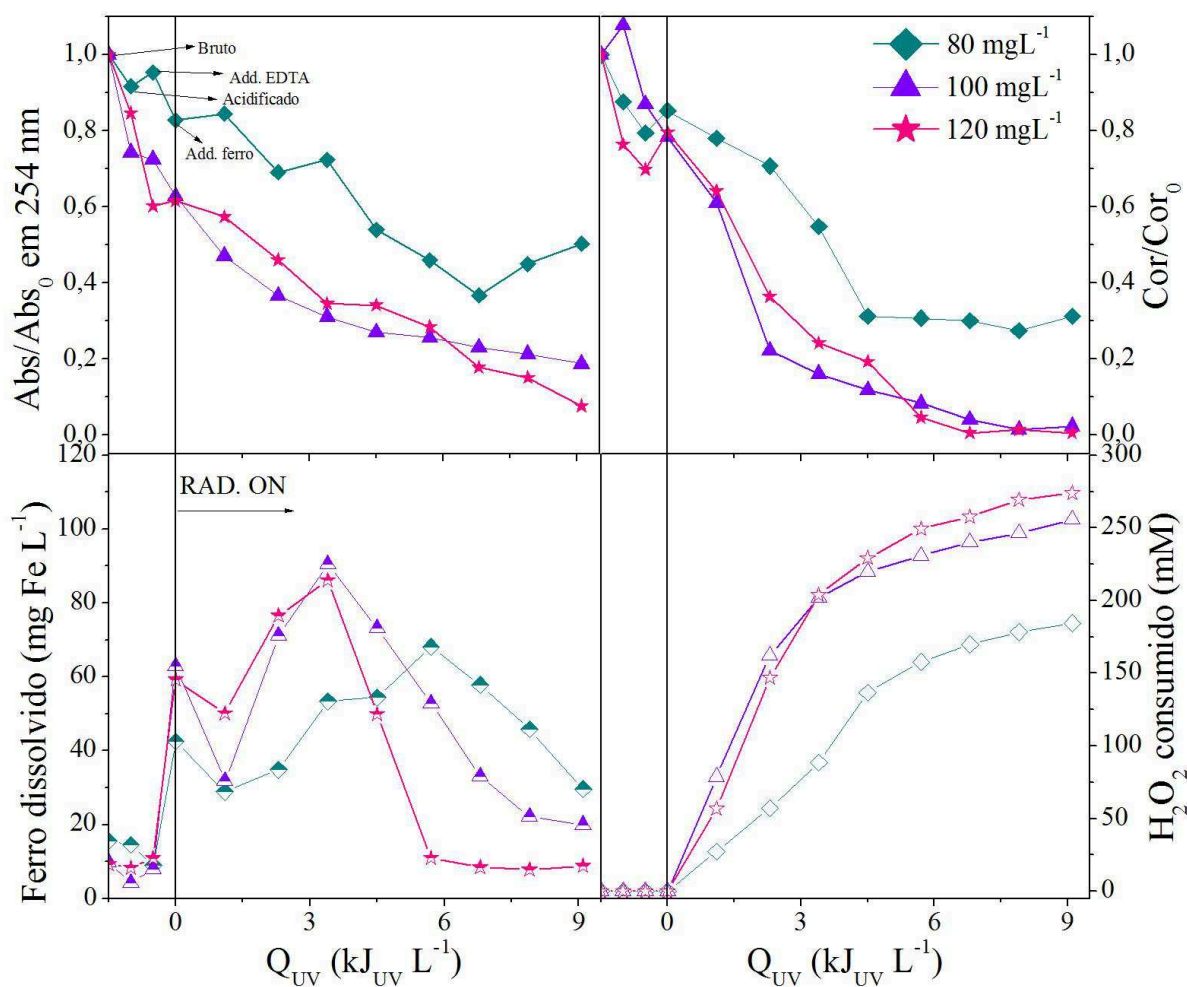


**Figura 5.3** Perfis de descoloração e redução da absorvância em 254 nm utilizando a reação Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV mediada em diferentes concentrações do íon ferro (80-120 mg Fe L<sup>-1</sup>) e pH da solução 2,8.

Já para as cinéticas utilizando o pH da solução 6,0, as concentrações de íon ferro em solução não foram superiores a 90 mg Fe L<sup>-1</sup>, o que pode ser atribuído a maior quantidade de compostos orgânicos presentes em solução que não foram abatidos durante a acidificação, e que formam complexos com o catalisador. Mesmo sendo inferiores às concentrações encontradas em pH 2,8, esta quantidade de ferro dissolvido foi suficiente para que as taxas de oxidação fossem alcançadas. Ainda, com aumento de 20 mg Fe L<sup>-1</sup> melhorou-se o potencial de oxidação em 30% sendo as concentrações de 100 e 120 mg Fe L<sup>-1</sup> de ferro as mais eficientes, alcançando descoloração de 77% e remoção de 44% e 54% dos compostos aromáticos, respectivamente. Após aproximadamente 6 KJ<sub>UV</sub> L<sup>-1</sup> uma pequena taxa de reação é identificada, neste ponto observa-se queda do ferro em solução e consumo praticamente constante de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, isso é devido a formação de complexos de ferro com ácidos carboxílicos

de baixo peso molecular que são muito estáveis e demandam elevadas doses de energia para sua completa mineralização (Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2014).

Além disto, em virtude da maior quantidade de poluentes na solução em condições favoráveis para a reação, houve uma maior demanda de  $\cdot\text{OH}$ , que por sua vez aumentam o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  estimados em aproximadamente 275  $\text{mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$  para as concentrações de 100 e 120  $\text{mg Fe L}^{-1}$  e 185  $\text{mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$  para 80  $\text{mg Fe L}^{-1}$ .

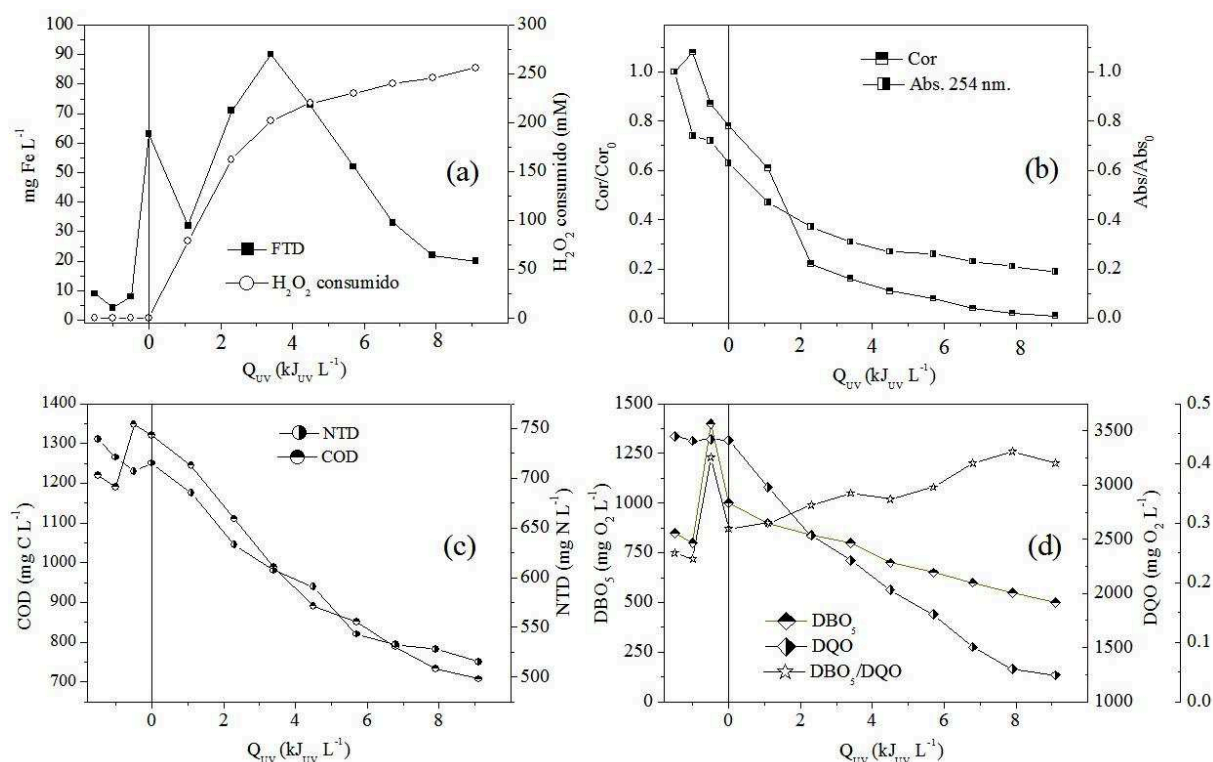


**Figura 5.4.** Perfis de descoloração e redução da absorvância em 254 nm utilizando a reação  $\text{Fe(III)}+\text{EDTA}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  mediada em diferentes concentrações do íon ferro (80-120  $\text{mg Fe L}^{-1}$ ) e pH da solução 6,0.



#### 5.4. Tratamento do lixiviado utilizando a reação Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Utilizando as condições operacionais ideais (pH da solução 6,0 e 100 mg Fe L<sup>-1</sup>), foi realizado um novo experimento para avaliar a eficiência da reação Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV na degradação dos parâmetros físico-químicos do LAS. A Figura 5.5 apresenta os perfis de degradação do LAS utilizando a reação Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, para (a), relação das concentrações do íon ferro total dissolvido (FTD) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido (b), descoloração e redução da absorvância em 254 nm (c), redução das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total dissolvido (NTD) (d) e, redução das concentrações de DBO<sub>5</sub> e DQO bem como a relação DBO<sub>5</sub>/DQO em função da quantidade de energia UV requerida.



**Figura 5.5.** Perfis de degradação do LAS utilizando a reação Fe(III)+EDTA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV mediada em pH da solução 6,0 e 100 mg Fe L<sup>-1</sup>, sendo: (a) concentração de íon ferro total dissolvido (FTD) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido; (b) descoloração e redução da absorvância em 254 nm; (c) redução das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total dissolvido (NTD); e (d) concentrações de DBO<sub>5</sub>, DQO e a relação DBO<sub>5</sub>/DQO, em função da quantidade de energia UV requerida.

Embora as concentrações de íon ferro adicionadas não estejam totalmente disponíveis para a reação, foram obtidos significativos abatimentos nos valores dos parâmetros analisados (ver Figura 5.5). Com isto, a eficiência da reação pode ser confirmada também devido ao elevado consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o qual é requerido para a produção de  $\cdot\text{OH}$ . Nos primeiros momentos da reação, cerca de apenas 60% do íon ferro foi detectado e decrescendo até cerca de 30% em  $1 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ , possivelmente devido a complexação de parte destes para formar o  $\text{Fe(III):EDTA}$  e parte com os poluentes orgânicos presentes no LAS. No entanto, nos primeiros ciclos de oxirredução (até cerca de  $4 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$ ) do Fe e reagindo com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , intensificou-se a geração de  $\cdot\text{OH}$ , confirmado pelo aumento significativo no consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e pelas favoráveis cinéticas de degradação de todos os parâmetros analisados. Com isto, enquanto elevadas oxidações ocorreram atacando os poluentes orgânicos, parte do íon ferro foi liberado e dissolvido para a solução (ver Figura 5.5), o que consequentemente também contribui para a elevada eficiência detectada. Após, conforme reduz as concentrações de poluentes bem como a eficiência do complexante, uma vez que o ácido EDTA também é foto-degradado, as concentrações de íon ferro reduzem. Além disto, pesquisas recentes relatam que partes dos subprodutos desta degradação são os ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, os quais também complexam com o íon ferro, e para além, são mais estáveis requerendo maiores intensidades de energia para sua oxidação (Manenti *et al.*, 2014; Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2015).

Elevadas oxidações foram obtidas alcançando completa descoloração e reduções em cerca de 60% dos compostos aromáticos, 30% do nitrogênio e 56% do COD. Bem como, cerca de 40% e 62% de redução da  $\text{DBO}_5$  e DQO, respectivamente, melhorando circunstancialmente a relação  $\text{DBO}_5/\text{DQO}$  inicial do efluente (0,25) para (0,43), o que pode ser um indicador das melhores condições de biodegradabilidade no LAS tratado.

### **5.5. Análise dos custos com reagentes**

As principais condicionantes consideradas na análise de custos foram o consumo de reagentes para tratar o LAS. Nesta análise não serão considerados os gastos de confecção/aquisição do foto-reator e consumo de energia elétrica, pois a sua aplicação estaria condicionada na utilização da luz solar como fonte de irradiação UV-Vis. A Tabela 5.2 apresenta as quantidades: (i) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizada para ajustar o pH da solução conforme

requerido pela reação; (ii) de NaOH para posteriormente neutralizar a solução passível de descarte ( $\text{pH} \approx 6,0$ ); (iii) de NaOH necessária para a correção do pH da solução durante a reação, o qual aumentava conforme sub-produtos ácidos da degradação eram liberados; (iv) dos reagentes Fe(III) e EDTA; e (v) o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Já na Tabela 5.4 encontram-se os custos ( $\text{R\$ m}^{-3}$ ) de tratamento do LAS para diferentes faixas de pH da solução com concentração de  $100 \text{ mg Fe L}^{-1}$ .

Em pH 6,0 o consumo de ácido sulfúrico foi de  $\text{R\$ } 3,9 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ L}^{-1}$ , 53% menos em comparação à quantidade utilizada em pH 2,8. Neste contexto, quando trabalha-se em pH 6,0 isenta-se do processo de neutralização do efluente tratado, já que este se enquadra nos padrões de lançamento de águas residuárias. Caso se opte pelo pH 2,8 haveria um custo adicional com neutralização de  $0,22 \text{ R\$ m}^{-3}$  e maiores alíquotas de NaOH para ajuste do pH durante a reação.

Embora todos os reagentes e produtos envolvidos nas reações estudadas apresentem custos associados, os valores dos custos para o ajuste do pH são negligenciáveis em relação aos custos que envolvem o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e EDTA (ver Tabela 5.3). No entanto, dentre estes 3 últimos, a maior variação dos custos esta associada ao consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , uma vez que este pode ser elevado quanto mais eficiente for a reação que consequentemente o requer para a formação de  $\cdot\text{OH}$ . Conforme apresentado anteriormente, as reações realizadas a pH ácido proporcionaram uma menor disponibilidade de compostos orgânicos em solução (devido sua complexação e precipitação) e, consequentemente, menores concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram consumidos para a formação do  $\cdot\text{OH}$ . Contudo, em vista não somente da questão econômica, mas também da qualidade do tratado, o custo para o tratamento do LAS foi estimado em  $140 \text{ R\$ m}^{-3}$ , valor este, insignificamente superior aos menores valores obtidos ( $\approx 120 \text{ R\$ m}^{-3}$ ) para reações de menor qualidade do LAS.

Para, além disto, foi realizada uma pequena estimativa de custos caso se opte por utilizar diferentes concentrações de íon ferro, sendo 30,00; 24,30 e  $18,50 \text{ R\$ m}^{-3}$  para  $120 > 100 > 80 \text{ mg Fe L}^{-1}$ , respectivamente.

**Tabela 5.2.** Relação e consumo de reagentes nos ensaios realizados em diferentes faixas de pH da solução.

pH da solução	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL L <sup>-1</sup> )	NaOH (mL L <sup>-1</sup> ) para pH ≈ 6	NaOH (mL L <sup>-1</sup> ) ajustes	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL L <sup>-1</sup> )	FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O (g L <sup>-1</sup> )	EDTA (g L <sup>-1</sup> )
2,8	3,75	17,85	7,5	16,62	0,4266	0,523
3,5	3,5	11,1	10,3	18,23	0,3136	0,523
4,0	3,35	9,35	5,5	20,58	0,4178	0,523
5,0	3,25	6,35	3	23,96	0,4181	0,523
6,0	2,0	0	2,5	26,75	0,4311	0,523
7,0	0,70	0	2	60,87	0,4329	0,523

**Tabela 5.3** Custos (R\$ m<sup>-3</sup>) associados ao tratamento do LAS para diferentes valores de pH da solução com 100 mg Fe L<sup>-1</sup>.

pH da solução	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH para pH ≈ 6	NaOH Ajuste pH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	EDTA	Total (R\$ m <sup>-3</sup> )	Eficiência de oxidação
2,8	7,31	0,22	0,09	41,55	25,17	44,45	118,80	30 %
3,5	6,83	0,14	0,13	45,58	18,50	44,45	115,62	30 %
4,0	6,53	0,12	0,07	51,45	24,65	44,45	127,27	30 %
5,0	6,34	0,08	0,04	59,90	24,67	44,45	135,47	65 %
6,0	3,90	0,00	0,03	66,88	25,43	44,45	140,69	70 %
7,0	1,37	0,00	0,02	151,88	25,54	44,45	223,26	56 %

## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As reações Fenton e foto-Fenton convencionais apresentaram eficiências limitadas na mineralização do LAS, principalmente devido ao meio reacional necessariamente ácido ( $\text{pH} < 3,0$ ) para a manutenção do íon ferro em solução, o que resultou no abatimento de cerca de 60% dos compostos orgânicos no momento da acidificação. Este abatimento, esta associado à precipitação e/ou volatilização de compostos húmicos, os quais foram observados com a formação de espumas e lodo, que posteriormente podem se redissolver na solução, persistindo o problema. Para tanto, utilizando as reações induzidas com o complexo  $\text{Fe(III)+EDTA}$ , foi possível disponibilizar quantidades suficientes de íons catalíticos em soluções neutras e próximas, amenizando as etapas de ajustes do pH da solução, impossibilitando a precipitação e/ou volatilização do conteúdo orgânico, e consequentemente, possibilitando a posterior oxidação destes poluentes. Desta forma, os melhores resultados foram obtidos com o foto-reator operando em pH da solução 6,  $100 \text{ mg Fe L}^{-1}$ , consumindo cerca de 280 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e requerendo cerca de  $8 \text{ kJ}_{\text{UV}} \text{ L}^{-1}$  de energia UV acumulada, levando a uma completa descoloração a redução parcial dos poluentes orgânicos, o que possivelmente melhorou as condições de biodegradabilidade do LAS tratado. Além disto, os custos de tratamento do LAS são influenciados principalmente pela quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumido, uma vez que quanto maior a eficiência de oxidação, maior será o consumo deste. No entanto, mesmo nas suas condições operacionais de maior eficiência e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o aumento dos custos são insignificantes em comparação com as condições operacionais de pior qualidade do LAS tratado.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 8419/1992 - **Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. Rio de Janeiro – RJ 1992.

ABRELPE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil, 2013**. Disponível em: <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2013.pdf> Acesso em: 02 mar. 2015.

ANDRADE, F. **Redução de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativados e um polieletrólito orgânico**. Dissertação (Mestrado) Florianópolis: Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 106, 2005.

APHA (American Public Health Association);, AWWA (American Water Works Association);, WPCF(Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21st edition, Washington, DC. 2005.

AZIZ H. A.; HIN L. T.; ADLAN N.; ZAHARI M. S.; ALIAS S.; AHMED A. M. A.; SELAMAT M. R.; BASHIR M. J. K.; YUSOFF M. S.; UMAR M.; Removal of High-Strength Colour from Semi-Aerobic Stabilized Landfill Leachate via Adsorption on Limestone and Activated Carbon Mixture. **Research Journal of Chemical Science**. Vol. 1(6), 1-7, Sept. 2011.

BORBA F. H.; MÓDENES A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES F. R.; MANENTI D. R.; BERGAMASCO R.; MORA N. D.; Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process, **Environ. Technol.** 34, 653–661. 2013.

BRASIL. **Lei nº 12305 de 02 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, altera a Lei nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Publicação DOU, de 03/08/2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de 45 lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

CAMBA, A.; GONZÁLEZ-GARCIA S.; BALA A.; FULLANA-I-PALMER P.; MOREIRA M. T.; JEIJOO G.; Modeling the leachate flow and aggregated emissions from municipal waste landfills under life cycle thinking in the Oceanic region of the Iberian Peninsula, **Journal of Cleaner Production**. 2013.

CAPELO, S. M. S. **Fotolix aplicação do processo foto-fenton com radiação solar ao lixiviado de um aterro de rsu pré-tratado por lagunagem aeróbia**. Dissertação apresentada a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente. Porto, Portugal, 2009.

CASTILHOS JUNIOR A. B. ; DALSASSO R. L. ; ROHERS F.; Pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por filtração direta ascendente e coluna de carvão ativado. **Eng Sanit Ambient** v.15 n.4 385-392. 2010.

CHEMLAL, R.; AZZOUZ, L.; KERNANI, R.; ABDI, N. ; LOUNICI, H.; GRIB, H.; MAMERI, N.; DROUCHE, N. ; Combination of advanced oxidation and biological processes for the landfill leachate treatment. **Ecological Engineering** 73 pg. 281–289. 2014.

CHENG M.; ZENG G.; HUANG D.; LAI C.; XU P.; ZHANG C.; LIU Y.; Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal** 284. 582–598. 2016.

CHRISTENSEN, T. H.; KJELDSEN P.; BJERG P. L.; JENSEN D. L.; CHRISTENSEN J. B.; BAUN A.; ALBRECHTSEN H. J.; HERON G.; Biogeochemistry of landfill leachate plumes; **Applied Geochemistry** v. 16 pg. 659-718; 2001. . J. REYNOLDS~"

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J.D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process, **Water Reserch** Department of Civil, Architectural and Environmental Engineering, University of Miami, USA, 2006.

DIAS I. N.; SOUZA B. S.; PEREIRA J. H. O. S.; MOREIRA F. C.; DEZOTTI M.; BOAVENTURA R. A. R.; VILAR V. J. P.; Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes: A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal** 247, 302–313. 2014.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J.M.; GIL, J.; EXPOSITO, A.J.; SAN MARTIN, I. - Solar-photo-Fenton treatment of wastewater from the beverage industry: Intensification with ferrioxalate. **Chemical Engineering Journal** 270 pg. 612–620. 2015.

FAUST B. C.; ZEPP R.G., Photochemistry of aqueous iron(III) polycarboxylate complexes-roles in the chemistry of atmospheric and surface waters, **Environ. Sci. Technol.** 27 2517–2522. 1993.

FELICI E. M.; KURODA E. K.; YAMASHITA F.; SILVA S. M. C. P., Remoção de carga orgânica recalcitrante de lixiviado de resíduos sólidos urbanos pré-tratado biologicamente por coagulação química-floculação-sedimentação. **Eng Sanit Ambient**, v.18 n.2, (177-184). 2013.

FOLIN, O., CIOCALTEAU, V., On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. **J. Biol. Chem.** 73, 627–650. 1927.

FOUL, A.A.; AZIZ, H.A.; ISA, M.H.; HUNG, Y.-T. Primary treatment of anaerobic landfill leachate using activated carbon and limestone: batch and column studies. **Int. J. Environ. Waste Manage.** 4, 282-298. 2009.

GHAZI, N. M.; LASTRA, A. A.; WATTS, M. J. Hydroxyl radical (OH) scavenging in young and mature landfill leachates In: **Water research** pg.149-155. 2014.

GIANNAKIS S.; VIVES F. A. G.; GRANDJEAN D.; MAGNET A.; DE ALENCASTRO L. F.; PULGARIN C.; Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods. **Water Research** 84. 295e306. 2016.

HUANG, W.Y.; BRIGANTE M.; WU F.; HANNA, K.; MAILHOT, G. Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)–EDDS complexes. **J. Photochem. Photobiol. A Chem.** 239. 17–23. 2012.

ISO 6332:1988, Water quality - **Determination of iron - Spectrometric method using 1,10-phenanthroline.** 1988.

KETTUNEN R. H.; HOILIJOKI T. H.; RINTALA J. A.; Anaerobic and sequential anaerobic-aerobic treatments of municipal landfill leachate at low temperatures. **Bioresources Technology.** 58. 31-40. 1996.

KLEIN, B. **Desenvolvimento de um módulo experimental para aplicações de técnicas fotocatalíticas no tratamento de águas residuárias.** 97 pg. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo – RS. 2015.

LIU M.; YANG Q.; PENG Y.; LIU T.; XIAO H.; WANG S.; Treatment performance and N<sub>2</sub>O emission in the UASB-A/O shortcut biological nitrogen removal system for landfill leachate at different salinity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry.** 2015.

LUTTERBECK, C. A.; WILDE M. L.; BAGINSKA E.; LEDER C.; MACHADO E. L.; KÜMMERER K.; Degradation of 5-FU by means of advanced (photo)oxidation processes:UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>and UV/TiO<sub>2</sub>—Comparison of transformation products, ready biodegradability and toxicity. **Science of the Total Environment** 527–528. 232–245. 2015.

MALATO S.; BLANCO J.; VIDAL A.; RICHTER C.; Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental** 37. 1–15. 2002.

MALATO S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ P.; MALDONADO M. I.; BLANCO J.; GERNJAK W.; Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catal. Today**, 147. 1-59. 2009.

MANENTI D. R.; MÓDENES A. N.; SOARES P. A.; ESPINOZA-QUINONES F. R.; BOAVENTURA R. A. R.; BERGAMASCO R.; VILAR V. J. P.; Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal.** 2014a.

MANENTI, D. R. **Tratamento de efluente têxtil utilizando os processos eletrofloculação, foto-Fenton e biológico integrados.** 2013. 229 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, PR, 2013.



MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; MODENES, A. N.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A.R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)–organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal** 266 pg. 203–212. 2015.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; SILVA, T. F.C.V.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; BERGAMASCO, R.; BOAVENTURA, R. A.R.; VILAR, V. J. P. Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**. DOI 10.1007/s11356-014-2767-1, 2014b.

McBEAN, E. A.; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G. J. **Solid waste landfill engineering and design**. USA: Prentice Hall, 1995.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BORBA, F.H.; PALÁCIO, S.M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of Environmental Management**, v.104, p.1-8, 2012a.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUINONES, F. R.; BORBA, F.H.; MANENTI, D. R. Performance evaluation of an integrated photo-Fenton-Electrocoagulation process applied to pollutant removal from tannery effluent in batch system. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 1-9, 2012b.

MONTEAGUDO, J.M.; DURAN, A.; AGUIRRE, M.; SAN MARTIN, I. Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection. **Chem. Eng. J.** 162 pg. 702–709. 2010.

MONTEAGUDO, J.M.; DURÁN, A.; CORRAL J.M.; CARNICER, A.; FRADES, J.M.; ALONSO, M.A. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. **Chemical Engineering Journal** 181– 182 pg. 281– 288. 2012.

MOREIRA, F. C.; SOLER, J.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Incorporation of electrochemical advanced oxidation processes in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate. **Water Research**. 2015.

NOGUEIRA R. F. P; OLIVEIRA M. C.; PATERLINI W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta** 66, 86-91. 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos a aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n° 2, p. 400-408, 2007.

OTHMAN, E.; YUSOFF, M. S.; AZIZ, H. A; ADLAN, M. N.; BASHIR, M. J. K.; HUNG, Y-T. The Effectiveness of Silica Sand in Semi-Aerobic Stabilized Landfill Leachate Treatment. **Water** 2, 904-915. 2010.

PACHECO, J. R.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Avançados para remediação de percolato de aterro sanitário (chorume). In: **Eng. Sanit. Ambient.** Vol. 9 - Nº 4 - out/dez 306-311. 2004.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J.; Fenton and photo-Fenton oxidation os textile effluents. **Water Research** 36, 2703-2710. 2002.

PIGNATELLO J. J. Dark and Photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$ -Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. **Environ. Sci. Technol.** 26, 944-951. 1992.

PIGNATELLO J. J.; OLIVEROS E.; MACKAY A.; Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. Critical Reviews in **Environmental Science and Technology**, 36:1, 1-84. 2006.

RENOU S.; GIVAUDAN J. G.; POULAIN S.; DIRASSOUYAN F.; MOLIN P.; Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials** 150. 468–493. 2007.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. Conselho Estadual do meio Ambiente (CONSEMA) **Resolução do CONSEMA nº 128/2006**. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

RIO GRANDE DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. Conselho Estadual do meio Ambiente (CONSEMA) **Resolução do CONSEMA nº 129/2006**. Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul.

ROSÁLES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Advances in the Electro-Fenton Process for Remediation of Recalcitrant Organic Compounds. **Chemical Engineering Technology**, v. 35, n. 4, p. 609–617, 2012.

SARAIVA, I. M. A.; DA FONSECA, M. A. F.; VILAR, V. J. P.; SILVA, T. F. C. V.; BOAVENTURA, R. A. R.; **Method of treating leachate, phototreatment reactors and respective use**. EUROPEAN PATENT APPLICATION, EP 2 784 031 A1 Date of publication: 01.10.2014.

SERAGHNI N.; BELATTAR S.; MAMERI Y.; DEBBACHE N.; SEHILI T.; Fe(III)–citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution, Int. **J. Photoenergy** (2012), Disponível em <http://dx.doi.org/10.1155/2012/630425>. article ID 630425, 10 pages.

SILVA A. C.; DEZOTTI M.; SANT'ANNA JR G. L.; Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. **Chemosphere** 55. 207–214. 2003.

SILVA, T. F. C. V.; FERREIRA, R.; SOARES, P. A.; MANENTI, D. R.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management** 164, 32 – 40. 2015.

SILVA, T. F. C. V.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Scale-up and cost analysis of a photo-Fenton system for sanitary landfill leachate treatment. **Chemical Engineering Journal** 283, 76–88. 2016.

SILVA, T. F. C. V.; SILVA, M. E. F.; CUNHA-QUEDA, A. C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale. **Chemical Engineering Journal** 228 850–866, 2013a.

SILVA, T. F. C. V.; SILVA, M. E. F.; CUNHA-QUEDA, A. C.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; SOUSA, M. A.; GONÇALVES, C.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Multistage treatment system for raw leachate from sanitary landfill combining biological Nitrification-denitrification/solar photo-Fenton/biological processes, at a scale close to industriale Biodegradability enhancement and evolution profile of trace pollutants. **Water Rese arch** 47 6167-6186, 2013b.

SÍR, M.; PODHOLA M.; PATOCKA T.; HONZAJKOVÁ Z.; KOCUREK P.; KUBAL M.; KURA M. The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate. Prague, Czech Republic. **Journal of Hazardous Materials**. 2011.

SOARES, P. A.; BATALHA, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. - Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management** 152. pg 120 – 131. 2015.

SOARES, P. A.; SILVA, T. F. C. V.; Manenti, D. R.; Souza, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 932–945, 2014.

SOUZA B. S.; MOREIRA F. C.; DEZOTTI M. W. C.; VILAR V. J. P.; BOAVENTURA R. A. R.; Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater. **Catalysis Today** 209, 201– 208. 2013.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno Temático** – Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Laboratório de Química Ambiental, Volume 3 Campinas – SP, 2004.

TSILOGEORGISA, J.; ZOUBOULISA, A.; SAMARASB, P.; ZAMBOULISA, D. Application of a membrane sequencing batch reactor for landfill leachate treatment. **Desalination**, 221, 483-493. 2007.

VEDRENNE, M.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; PRATO-GARCIA, D.; FRONTANA-URIBE, B. A.; HERNANDEZ-ESPARZA, M.; ANDRÉS, J. M. A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: Toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**. 243 pg. 292– 301. 2012.

VILAR ,V. J. P.; ROCHA, E. M. R. ; MOTA, F. S.; FONSECA, A; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of a sanitary landfill leachate using combined solar

photo-Fenton and biological immobilized biomass reactor at a pilot scale. **Water Research** pg. 2647 e 2658. 2011.

VILAR V. J. P.; SILVA T. F. C. V.; SANTOS M. A. N.; FONSECA A.; SARAIVA I.; BOAVENTURA R. A. R.; Evaluation of solar photo-Fenton parameters on the pre-oxidation of leachates from a sanitary landfill. **Solar Energy** 86, 3301–3315. 2012.

XU Y.; LIN Z.; HUI Z.; Mineralization of sucralose by UV-based advanced oxidation processes: UV/PDS versus UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal** 285.392–401. 2016.

XUE X.; HANNA K.; DESPAS C.; WU F.; DENG N.; Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system at neutral pH. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 311. 29–35. 2009.

YABROUDI S. C.; MORITA D. M.; ALÉM P.; Landfill Leachate Treatment over Nitritation/Denitritation in an Activated Sludge Sequencing Batch Reactor. **APCBEE Procedia** 5. 163 – 168. 2013.

ZHANG G.; QIN L.; QIN M.; FAN Z.; WU D.; Aerobic SBR/reverse osmosis system enhanced by Fenton oxidation for advanced treatment of old municipal landfill leachate. **Bioresource Technology** 142. 261–268. 2013.

## **APÊNDICE**

## APÊNDICE A

**Tabela 1.** Valores dos limites de emissão em corpos hídricos receptores dos parâmetros físico químico e biológicos conforme Legislação CONAMA, e CONSEMA.

Parâmetros	Unidade	Padrões		
		CONAMA 357/2005	CONAMA 430/2011	CONSEMA 128/2006
Clorofila a	µg/L	30	-	-
Densidade de cianobactérias	cel/mL ou mm <sup>3</sup> /L	50.000 ou 5	-	-
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	500	-	-
Coliformes termotolerantes	NMP/100mL	1.000,0	-	10 <sup>3</sup> – 10 <sup>5</sup> *
Alumínio dissolvido	mg/L Al	0,1	-	-
Alumínio total	mg/L Al	-	-	10,0
Antimônio	mg/L Sb	0,005	-	-
Arsênio total	mg/L As	0,01	0,5	0,1
Bário total	mg/L Ba	0,7	0,5	5,0
Berílio total	mg/L Be	0,04	-	-
Boro total	mg/L B	0,5	5,0	5,0
Cádmio total	mg/L Cd	0,001	0,2	0,1
Chumbo total	mg/L Pb	0,01	0,5	0,2
Cianeto total	mg/L CN	-	1,0	0,2
Cianeto livre	mg/L CN	0,005	0,2	-
Cloreto total	mg/L Cl	250	-	-
Cloro residual total (combinado + livre)	mg/L Cl	0,01	-	-
Cobalto total	mg/L Co	0,05	-	0,5
Cobre dissolvido	mg/L Cu	0,009	1,0	-
Cobre total	mg/L Cu	-	-	0,5

Cromo total	mg/L Cr	0,05	-	0,5
Cromo hexavalente	mg/L Cr+6	-	0,1	0,1
Cromo trivalente	mg/L Cr+3	-	1,0	-
Estanho total	mg/L Sn	-	4,0	4,0
Ferro dissolvido	mg/L Fe	0,3	15,0	-
Ferro total	mg/L Fe	-	-	10,0
Fluoreto total	mg/L F	1,4	10,0	10,0
Fósforo total (ambiente lêntico)	mg/L P	0,030	-	-
Fósforo total (ambiente intermediário)	mg/L P	0,050	-	1 – 4*
Fósforo total (ambiente lótico)	mg/L P	0,1	-	-
Lítio total	mg/L Li	2,5	-	10,0
Manganês total	mg/L Mn	0,1	-	1,0
Manganês dissolvido	mg/L Mn	-	1,0	-
Merúrio total	mg/L Hg	0,0002	0,01	0,01
Molibdênio total	Mg/L Mo	-	-	0,5
Níquel total	mg/L Ni	0,025	2,0	1,0
Nitrato	mg/L N	10,0	-	-
Nitrito	mg/L N	1,0	-	-
Nitrogênio amoniacoal total	mg/L N	3,7mg/L N, para pH ≤ 7,5  2,0 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0  1,0 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5  0,5 mg/L N, para pH > 8,5	20,0	20,0*
Prata total	mg/L Ag	0,01	0,1	0,1

Selênio total	mg/L Se	0,01	0,30	0,05
Sulfato total	mg/L SO <sub>4</sub>	250	-	
Sulfeto (H <sub>2</sub> S não dissociado)	mg/L S	0,002	1,0	0,2
Urânio total	mg/L U	0,02	-	-
Vanádio total	mg/L V	0,1	-	1,0
Zinco total	mg/L Zn	0,18	5,0	2,0
Acrilamida	µg/L	0,5	-	-
Alacloro	µg/L	20	-	-
Aldrin + Dieldrin	µg/L	0,005	-	0,0
Atrazina	µg/L	2	-	-
Benzeno	mg/L	0,005	1,2	-
Benzo(a)antraceno	µg/L	0,001	-	-
Benzo(a)pireno	µg/L	0,05	-	-
Benzo(b)fluorante no	µg/L	0,05	-	-
Benzo(k)fluorante no	µg/L	0,05	-	-
Bifenilas policloradas (PCBc)	-	-	-	0,0
Carbaril	µg/L	0,02	-	-
Clordano (cis + trans)	µg/L	0,04	-	0,0
2-Clorofenol	µg/L	0,1	-	-
Clorofórmio	mg/L	-	1,0	-
Criseno	µg/L	0,05	-	-
2,4-D	µg/L	4,0	-	-
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	µg/L	0,1	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	µg/L	0,05	-	-



1,2-Dicloroetano	mg/L	0,01	1,0	-
1,1-Dicloroetano	mg/L	0,003	1,0	-
2,4-Diclorofenol	µg/L	0,3	-	-
Diclorometano	µg/L	0,02	-	-
DDT (p,p'-DDT + p,p'-DDE + p,p'-DDD)	µg/L	0,002	-	0,0
Dodecacloro pentaciclododecano (Mirex)	µg/L	0,001	-	0,0
Endossulfan (□+ □+ sulfato)	µg/L	0,056	-	-
Endrin	µg/L	0,004	-	0,0
Estireno		0,02 µg/L	0,07 mg/L	-
Etilbenzeno		90,0 µg/L	0,84 mg/L	-
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	mg/L C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	0,003	0,5	0,1
Glifosato	µg/L	65,0	-	-
Gution	µg/L	0,005	-	-
Heptacloro epóxido + Heptacloro	µg/L	0,01	-	0,0
Hexaclorobenzeno	µg/L	0,0065	-	0,0
Indeno(1,2,3-cd)pireno	µg/L	0,05	-	-
Lindano (□-HCH	µg/L	0,02	-	-
Malation	µg/L	0,1	-	-
Metolacloro	µg/L	10	-	-
Metoxicloro	µg/L	0,03	-	-
Paration	µg/L	0,04	-	-
PCBs - Bifenilas policloradas	µg/L	0,001	-	-

Pentaclorofenol	µg/L	0,009	-	-
Simazina	µg/L	2,0	-	-
Substâncias tensoativas que reagem com o azul de metileno	mg/L LAS	0,5	-	2,0
2,4,5-T	µg/L	2,0		-
Tetracloreto de carbono		0,002 µg/L	1,0 mg/L	-
Tetracloroeteno		0,01 µg/L	1,0 mg/L	-
Tolueno		2,0 µg/L	1,2 mg/L	-
Toxafeno	µg/L	0,01	-	0,0
2,4,5-TP	µg/L	10,0	-	-
Tributilestanho	µg/L TBT	0,063	-	-
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4-TCB)	mg/L	0,02	-	-
Tricloroeteno	mg/L	0,03	-	-
2,4,6-Triclorofenol	mg/L	0,01	-	-
Trifluralina	µg/L	0,2	-	-
Xileno		300,0 µg/L	1,6 mg/L	-
Cor	mg Pt/L	75,0	-	Não deve conferir mudança de coloração ao corpo receptor.
Turbidez	UNT	100,0	-	-
DBO <sub>5</sub>	mg/L O <sub>2</sub>	5,0	Remoção de 60%	40 – 180*
OD	mg/L O <sub>2</sub>	5,0	-	-
DQO	mg/L O <sub>2</sub>	-	-	150 – 400*
pH		6,0 – 9,0	5,0 – 9,0	6,0 – 9,0

Temperatura	°C	-	< 40	-
Espumas/materiais flutuantes	-	Virtualmente ausentes	Virtualmente ausentes	Virtualmente ausentes
Óleos e graxas (mineral)	mg/L	Virtualmente ausentes	20,0	< 10,0
Óleos e graxas (vegetal ou animal)	mg/L	Virtualmente ausentes	30,0	< 30,0
Sólidos sedimentáveis	ml/L	-	1,0	1,0
Gosto ou odor	-	Virtualmente ausentes	-	Virtualmente ausentes

Notas: (-) Não especificado; (\*) Considerar a vazão; (0,0) Não podem ser lançados em corpos d'água superficiais, direta ou indiretamente.